



Caractérisation et modélisation micromécanique de la propagation de fissures fragiles par effet de l'hydrogène dans les alliages AA 7xxx

Neji Ben Ali

► To cite this version:

Neji Ben Ali. Caractérisation et modélisation micromécanique de la propagation de fissures fragiles par effet de l'hydrogène dans les alliages AA 7xxx. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011. Français. <NNT : 2011EMSE0611>. <tel-00648428>

HAL Id: tel-00648428

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00648428>

Submitted on 5 Dec 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



NNT : 2011 EMSE 0611

THÈSE

présentée par

Neji BEN ALI

pour obtenir le grade de

Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint – Étienne

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

CARACTERISATION ET MODELISATION MICROMECHANIQUE DE LA PROPAGATION DE FISSURES FRAGILES PAR EFFET DE L'HYDROGENE DANS LES ALLIAGES AA 7xxx

soutenue à Saint Etienne, le 20 juin 2011

Membres du jury

Président :	Roland OLTRA	Directeur de recherches CNRS, Université de Bourgogne
Rapporteurs :	Eric ANDRIEU	Professeur, Institut National Polytechnique de Toulouse
	Juan CREUS	Maître de conférences (HDR), Université de La Rochelle
Examineurs :	Véronique DOQUET	Directrice de recherches CNRS, Ecole Polytechnique, Palaiseau
	Rafael ESTEVEZ	Professeur, Université Joseph Fourier, Grenoble
	Dôme TANGUY	Chargé de recherche CNRS, ENSM, Saint – Etienne
Directeur :	David DELAFOSSE	Professeur, ENSM, Saint – Etienne

Spécialités doctorales :

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX
 MECANIQUE ET INGENIERIE
 GENIE DES PROCEDES
 SCIENCES DE LA TERRE
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES
 INFORMATIQUE
 IMAGE, VISION, SIGNAL
 GENIE INDUSTRIEL
 MICROELECTRONIQUE

Responsables :

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURJOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 ^{ère} classe
PR 2	Professeur 2 ^{ème} classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

Centres :

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé

"Quand je suis allé à l'école, ils m'ont demandé ce que je voulais être quand je serais grand. J'ai écrit "heureux". Ils m'ont dit que je n'avais pas compris la question. J'ai répondu qu'ils n'avaient pas compris la vie." [John Lennon]

À mes parents, à ma famille

Remerciements

Cette thèse aurait difficilement été telle qu'elle est, dans un autre contexte, un autre environnement. Qu'il me soit donc permis ici d'exprimer toute ma gratitude envers celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration et l'aboutissement de ce travail.

Même s'il est d'usage de commencer par remercier ses directeurs de thèse, mes remerciements pour mes encadrants vont plus loin que les platitudes habituelles.

D'abord, je remercie David DELAFOSSE qui a accepté de diriger ce travail et a mis à contribution son savoir et son expérience dans le domaine de la recherche et qui m'a prodigué conseils et encouragements chaque fois que cela s'est avéré nécessaire. En dépit d'un emploi du temps fort chargé, j'ai conscience des efforts qu'il a dû fournir pour se rendre disponible.

Je tiens à adresser ma sincère et profonde gratitude à Rafael ESTEVZ pour sa rigueur scientifique, son accueil toujours chaleureux et spontané, sa disponibilité permanente. Je lui dois beaucoup pour la forme et le contenu de ce travail. Il a su créer un cadre de travail qui m'a permis d'évoluer en toute liberté tout en étant disponible pendant les moments de doute.

Je désire exprimer ma profonde reconnaissance à Dôme TANGUY, l'Homme et le scientifique, pour m'avoir guidé, motivé et conseillé dans mes recherches. Tout au long de ces années, il a su orienter mon travail. Son exigence mêlée de patience et d'encouragements m'a permis d'améliorer sans cesse mon travail. Sans ses intuitions et ses encouragements, je n'aurais pas pu entreprendre ce travail.

Je tiens à remercier Messieurs Eric ANDRIEU et Juan CREUS qui ont accepté en tant que rapporteurs, de contribuer par leurs évaluations à l'aboutissement de cette thèse.

Mes sincères remerciements à Madame Véronique DOQUET et Monsieur Roland OLTRA qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir accepter d'être membres du jury.

Merci Krzysztof WOLSKI pour ton soutien et pour les différents conseils et discussions constructives que nous avons eu.

Mes vifs remerciements s'adressent à mon collègue et ami Marcos avec qui j'ai partagé mon quotidien durant le début de ma thèse, qui à l'image de la météo, s'est composé de périodes au beau fixe et de zones dépressionnaires. Merci Marcos pour ta collaboration et ton amitié.

J'adresse mes sincères remerciements aux différentes personnes, qui par leur collaboration efficace, leur encouragement infaillible et leur sympathie, m'ont permis d'avancer dans ce travail passionnant : Claire, Anouar, Yamen, Pierrette, Vincent, Gilles, Yoann, Sergio, Cédric, Max, Viviane, Hakim, Shu, Olivier, Anis, Zied, Walf ...

Un grand merci à Sara pour tout.

Je ne pourrais clore ces remerciements sans exprimer ma reconnaissance à ceux qui me sont chers. Mes parents, Merci pour les valeurs et les principes dans les quels vous m'avez élevé, Merci pour le soutien et les encouragements malgré la distance qui nous sépare physiquement. Ce travail de thèse est le votre avant qu'il soit le mien. Mes sœurs et frères, Merci pour tout, votre accueil de l'été me fait oublier tous les moments difficiles, je vous souhaite la réussite et le bonheur. Merci à mon frère Rachid qui m'a accompagné au cours de ce long chemin. Je te remercie pour ton soutien inconditionnel dans les moments les plus difficiles.

La liste des personnes à remercier est longue, je souhaite exprimer ma gratitude envers tous ceux qui m'ont apporté leur aide et leur soutien dans cette aventure.

Table des matières

0	Introduction Générale	5
1	Contexte Général de l'étude	7
1.1	Modèles de fragilisation par l'hydrogène	9
1.2	Approche locale de la rupture fragile par l'hydrogène	17
1.3	Modèles de zones cohésives en micromécanique	20
1.4	Quelques considérations sur la formulation des zones cohésives	23
2	Etude expérimentale de la fragilisation par l'hydrogène des AA7xxx	27
2.1	Bibliographie spécifique aux alliages AlZnMg	29
2.1.1	La microstructure	29
2.1.2	La corrosion sous contrainte des alliages AlZnMg	31
2.1.3	Influence de la composition de l'alliage et du traitement thermique sur la sensibilité à la CSC	32
2.1.4	L'hydrogène dans les alliages AlZnMg	34
2.1.5	Fragilisation par l'hydrogène (FPH)	35
2.1.6	Décohésion, rôle des précipités et rôles des ségrégations en FPH	36
2.1.7	Influence de l'état métallurgique sur la FPH	36
2.1.8	Contrôle du chargement en hydrogène	38
2.1.9	Cristallographie de la rupture transgranulaire : influence de l'hydrogène	39
2.1.10	Bilan	40
2.1.11	Positionnement de l'étude expérimentale	41
2.2	Matériau d'étude	42
2.2.1	Composition chimique	42
2.2.2	Microstructure	42
2.2.3	Comportement mécanique	44
2.2.4	Sensibilité à la corrosion sous contrainte	45
2.3	Préparation des éprouvettes pour la fragilisation par l'hydrogène	48
2.3.1	Prélèvement des éprouvettes	48
2.3.2	Dépôt électrochimique d'une couche de nickel sur l'aluminium	48
2.3.3	Elaboration de microstructures modèles : traitements thermiques	52
2.3.4	Chargement en hydrogène	54
2.3.5	Chargement mécanique	55
2.3.6	Bilan	56

TABLE DES MATIÈRES

2.4	Résultats des essais de traction sur éprouvettes préchargées en hydrogène	57
2.4.1	Sensibilité à l'hydrogène	57
2.4.2	Caractérisation de la précipitation intergranulaire au MEB-FEG	61
2.5	Mécanismes de rupture	66
2.5.1	Rupture intergranulaire fragile	66
2.5.2	Rupture transgranulaire fragile	70
2.5.3	Rupture ductile	73
2.5.4	Vitesse de propagation	76
2.6	Bilan	78
2.6.1	Eléments essentiels de la microstructure	78
2.6.2	Ordre de grandeurs des vitesses de propagation	80
2.6.3	Un problème simplifié pour les simulations numériques	81
3	Modèle de la zone cohésive pour la rupture intergranulaire fragile	85
3.1	Modélisation et analyse de la rupture intergranulaire	90
3.1.1	Modèle cohésif pour la fissuration	92
3.2	Influence des précipités fragilisants sur la cohésion du joint de grains	96
3.2.1	Modélisation de l'interface hétérogène	96
3.2.2	Analyse de la tenue mécanique des joints de grains hétérogènes	97
3.2.3	Influence de la précipitation sur la résistance à la fissuration	99
3.3	Bilan	101
4	Analyse de la compétition entre vitesse de propagation de fissure et diffusion de l'hydrogène	103
4.1	Formulation du problème mécanique sous Abaqus	106
4.1.1	Configuration étudiée : Rupture intergranulaire en mode I	106
4.1.2	Description du modèle cohésif pour la rupture intergranulaire	107
4.2	Formulation du problème de diffusion assisté par la contrainte	109
4.3	Compétition entre les vitesses de diffusion et de fissuration	114
4.3.1	Procédure pour le couplage Mécanique-Diffusion	114
4.4	Analyse de la compétition entre les vitesses de diffusion et de fissuration pour une interface homogène	119
4.4.1	Effet de la vitesse de propagation de fissures	122
4.5	Bilan	129
4.6	Analyse de la compétition entre les vitesses de diffusion et de fissuration : interface hétérogène	129

4.7	Bilan	140
4.8	Influence du piégeage sur la compétition entre la fissuration et la diffusion . . .	141
4.8.1	Méthode de prise en compte du piégeage dans les simulations	142
4.8.2	Effet du piégeage aux précipités sur la vitesse de transition	145
4.9	Conclusion	151
5	Conclusion Générale et perspectives	153
5.1	Rappel de la démarche	155
5.2	Bilan et conclusion générale	156
5.3	Perspectives	161
A	Annexe	163
A.1	Dégraissage et rinçage	164
A.2	Décapage et dépassivation	165
A.3	Nickelage	166
A.4	Contrôle du dépôt de nickel	167
	BIBLIOGRAPHIE	181



Introduction Générale

Les alliages à durcissement structural Al-Zn-Mg (série 7xxx) sont utilisés dans l'aéronautique. Leur comportement : mécanismes de durcissement, résistance à la corrosion (exfoliante en particulier la thèse de Marlaud [Marlaud, 2008]), sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène, a été intensivement étudié depuis les années soixante-dix. Si on sait caractériser finement et modéliser la précipitation durcissante tout au long du procédé d'élaboration pour optimiser des propriétés mécaniques pour les applications, l'effet de l'hydrogène n'est pas aussi bien maîtrisé. Dans les années quatre-vingt, des études à une échelle fine (en particulier les travaux de Scamans [Scamans et al., 1976, Scamans, 1978, Scamans et al., 1987]) ont montré que la précipitation intergranulaire peut piéger l'hydrogène et réduire ainsi la quantité d'hydrogène mobile qui, en ségrégeant dans la zone d'endommagement en pointe de fissure, induit une perte de cohésion. Dès lors, on peut penser optimiser la précipitation intergranulaire, en introduisant dans la composition de l'alliage des solutés bien choisis, pour obtenir une meilleure résistance à la fragilisation par l'hydrogène. Cependant, mettre au point un essai de fragilisation qui permette une comparaison des différentes nuances n'est pas immédiat. C'est dans ce contexte que ce sujet de recherche mixte, alliant expériences et simulations numériques, est proposé à MA-CODEV (Cluster "MATériaux et COncception pour un DEVeloppement durable" de la région Rhône-Alpes). La démarche consiste à choisir un alliage sensible à l'hydrogène (AA7108 qui a une basse teneur en cuivre) qui peut être vu comme un système modèle pour mettre au point le procédé de pré-chargement en hydrogène. Notons aussi que cet alliage (fourni par Alcan Centre de Recherches de Voreppe) suscite un regain d'intérêt puisqu'il pourrait être choisi pour des blindages.

L'étude expérimentale comprend le développement d'une nouvelle technique de chargement en hydrogène sur des éprouvettes de traction entaillées. Cette technique se base sur le nickelage électrolytique des échantillons d'aluminium. A travers la couche de nickel, un pré-chargement

en hydrogène par maintien potentiostatique cathodique est apporté, avant d'entailler la surface opposée à la fenêtre de chargement en hydrogène. Par la suite, des essais de traction à différentes vitesses de déformation macroscopique sont menés. Quatre états microstructuraux sont élaborés. Les faciès de rupture sont analysés et caractérisés au MEB-FEG. Cette caractérisation s'intéresse aux modes de rupture et à l'impact des traitements thermiques et de la vitesse de déformation imposée sur les mécanismes de rupture.

En parallèle, des simulations numériques par éléments-finis sont utilisées pour analyser les interactions hydrogène - défauts qui interviennent lors de la fissuration des échantillons pré-chargés. La modélisation et la simulation numérique menées dans ce travail sont basées sur une approche locale de la mécanique de la rupture, à l'échelle mésoscopique. Un modèle de zone cohésive est utilisé. Dans un premier temps, l'effet des précipités intergranulaires pré-fragilisés sur la ténacité des joints de grains est analysé. Dans un second lieu, la diffusion de l'hydrogène est prise en compte et un couplage mécanique-diffusion est mis en place pour étudier la compétition entre la vitesse de propagation de fissure et la diffusion de l'hydrogène. Deux cas sont distingués. D'abord, une interface homogène, sans précipités, est étudiée. Ensuite, les précipités intergranulaires sont considérés. Enfin, le piégeage et la désorption sont simulés par un flux sortant au niveau des interfaces précipités - matrice.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres. Le premier présente le contexte de cette étude, de manière globale, par rapport à l'état de l'art. Deux parties constituent ce chapitre. La première est dédiée au côté métallurgique et la seconde présente l'outil numérique utilisé (modèle de zones cohésives). Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la fragilisation par l'hydrogène. Il commence par un rappel des principaux résultats bibliographiques spécifiques au système étudié (Al-Zn-Mg-(Cu)) et la présentation de l'alliage. La technique et les résultats expérimentaux sont, par la suite, détaillés. Le troisième chapitre s'intéresse au modèle numérique utilisé pour la simulation des interfaces hétérogènes et leur sensibilité à l'hydrogène en fonction de la taille des précipités intergranulaires pré-fragilisés sans prise en compte de la diffusion. Le quatrième chapitre présente la méthode adoptée pour la simulation de la compétition entre la diffusion et la vitesse de fissuration. Cette étude est d'abord effectuée dans le cas d'un joint sans précipités, pour mettre en évidence l'effet de la vitesse de déformation sur la fragilisation et la notion d'une vitesse de transition entre modes de rupture. Par la suite, l'interface hétérogène, avec des précipités le long du joint, est analysée, pour deux distributions de précipités différentes. Enfin, l'effet du piégeage de l'hydrogène par ces précipités et de la désorption sont examinés. En dernier lieu, une conclusion reportant les principaux résultats et observations est faite et des perspectives à ce travail sont suggérées.

1

Contexte Général de l'étude



1.1 Modèles de fragilisation par l'hydrogène

Cette partie est dédiée à la présentation des modèles de la fragilisation par l'hydrogène proposés dans le cadre de la corrosion sous contrainte :

- Adsorption-Induced Localised-Slip Model (Lynch)
- Hydrogen-Induced Plasticity (Birnbaum)
- Decohesion

L'objectif est d'introduire les mécanismes impliquant l'hydrogène sans entrer dans les débats sur les mérites de tel ou tel modèle. Deux articles de revue sont utilisés comme base pour cette présentation. Ils sont tirés du proceeding Corrosion Deformation Interactions [CDI, 1996] pour les auteurs Lynch [Lynch, 1996] et Birnbaum [Birnbaum et al., 1996].

Le modèle de Lynch s'intéresse à l'effet de **l'adsorption de l'hydrogène en pointe de fissure**. Le schéma de ce modèle est présenté sur la figure 1.1. L'hydrogène adsorbé en surface ou en sous-couche abaisse la barrière pour la localisation du cisaillement et **des dislocations sont émises directement depuis la pointe**. Dans son modèle original, l'émission a lieu de manière alternée sur des plans symétriques de part et d'autre du plan de la fissure. Cela engendre une avancée et une ouverture de la fissure. Pour rendre compte de la finesse de la fissure fragile, cette dernière doit aussi avancer par coalescence avec des nano-cavités qui se forment en avant de la pointe. L'auteur n'avance pas de mécanisme précis pour la formation de ces cavités mais il emprunte à d'autres modèles : elles pourraient nucléer quand la plasticité est suffisamment intense (rupture ductile très localisée), ou quand des lacunes sont produites (à l'intersection de deux systèmes de glissement actifs) et se condensent.

Pour adapter son modèle à la corrosion sous contrainte, Lynch fait intervenir des mécanismes présents dans d'autres modèles et qui sont schématisés sur la figure 1.2 :

- La dissolution au niveau de l'émergence du glissement génère des lacunes qui peuvent adoucir une zone en avant de la pointe de la fissure (modèle de Magnin).
- Le glissement peut être facilité et localisé par l'hydrogène absorbé (Birnbaum) et, éventuellement, entraîner du transport d'hydrogène par les dislocations.
- La condensation de lacunes produites par la dissolution anodique en fond de fissure (Andrieu, à haute température) peut contribuer à la formation de micro-cavités.
- L'interaction de la fissure principale avec la zone plastique formée par les inclusions

CHAPITRE 1. CONTEXTE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE

micrométriques en avant de la pointe peut aussi être un facteur important, par exemple dans les aciers.

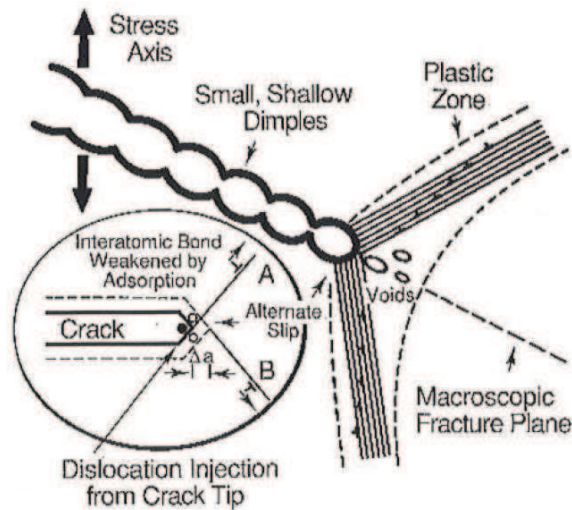


FIG. 1.1: Représentation schématique du modèle original de Lynch qui illustre la fissuration par glissement induit par adsorption d'hydrogène [Lynch, 1996].

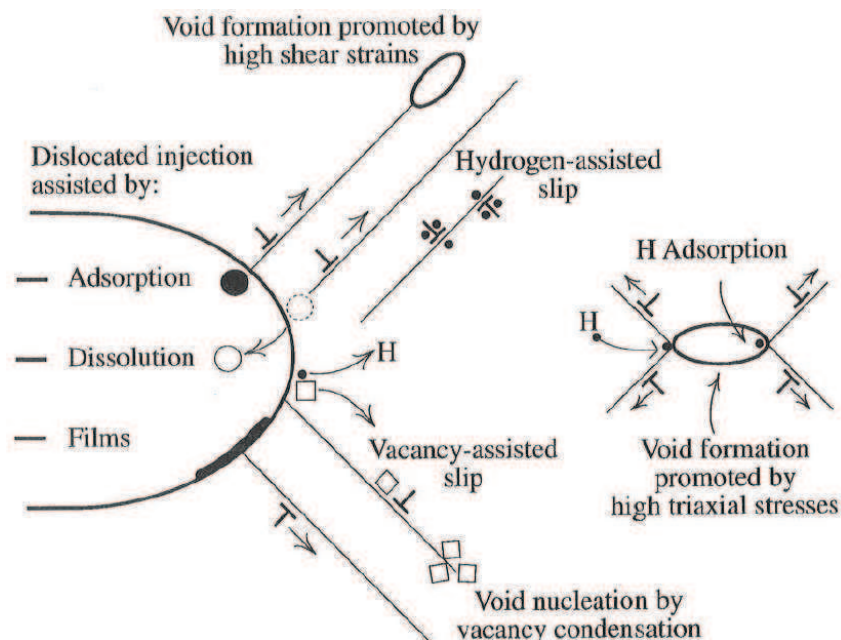


FIG. 1.2: Modèle de Lynch adapté à la corrosion sous contrainte faisant recours à d'autres mécanismes qui pourraient avoir lieu dans le cas de rupture assistée par l'environnement [Lynch, 1996].

1.1. MODÈLES DE FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

Birnbaum [Birnburn et al., 1996] a proposé un modèle basé sur l'intensification de la plasticité en avant d'une fissure (HELP : "Hydrogen Enhanced Localized Plasticity"). Il s'applique aux systèmes métal-hydrogène qui ne forment pas d'hydrures (Nb, Ti, Zr ...), sous contrainte. Il est fondé sur des observations expérimentales à une échelle fine : ce qui apparaît être un faciès fragile à l'échelle de quelques microns (par exemple au MEB) peut provenir d'une **plasticité intense très localisée**, vue en MET, et ne peut être attribué à du clivage. Il a aussi montré que l'hydrogène joue sur les propriétés élémentaires des dislocations : l'augmentation de la vitesse quand la mobilité est un phénomène activé (par σ ou T) (Fe cc) ; ou l'écrantage des interactions élastiques (cfc). Dans le cas des lames minces, l'auteur constate une localisation de la plasticité et la rupture par un mécanisme ductile local, dans une zone adoucie par l'hydrogène en solution solide (par opposition à un durcissement supposé par la précipitation d'hydrures dans les systèmes où ils peuvent être stabilisés par la contrainte). L'avancée de fissure a lieu par coalescence de cavités, que l'hydrogène soit présent ou non. Elle intervient, dans le cas avec hydrogène, pour des niveaux de contrainte plus faibles, une plasticité plus localisée et plus intense. Ce mécanisme est responsable de la propagation transgranulaire et intergranulaire (en particulier dans Ni). Dans ce cas, la fissure évolue parallèlement au joint, mais pas directement le long du joint. L'auteur précise néanmoins que la décohésion intergranulaire existe bien dans des cas où il y aurait co-ségrégation d'hydrogène et d'autres solutés (S dans Ni par exemple).

Le HELP est illustré par une image MET (fig. 1.3) post-mortem, empruntée à un autre groupe [Engelmann et al., 1996]. Il s'agit d'un alliage 600 (73 % massique de Ni) pré-chargé en hydrogène sous polarisation cathodique. L'allongement à rupture passe de 12 % à 3 % et la plasticité est localisée en bandes quand l'hydrogène est présent. La rupture, transgranulaire sur des éprouvettes épaisses, a lieu le long de bandes de glissement intense par la formation et la coalescence des cavités provenant du cisaillement des ligaments entre cavités. Un autre exemple (fig. 1.4) est celui de la rupture intergranulaire **le long des joints de grains** dans Ni + S + H. Même s'il s'agit de décohésion, il y a une activité plastique à la pointe de la fissure, ainsi que l'émission de petites boucles tout le long de l'interface.

Enfin, Birnbaum laisse plusieurs problèmes ouverts à la fin de sa revue du HELP, qui sont repris ici :

1. Par quel mécanisme la plasticité localisée à l'avant de la fissure provoque-t-elle une rupture : nucléation de cavités, mécanisme de Stroh ou des mécanismes encore inconnus ?
2. Comment la présence de l'hydrogène déclenche-t-elle la localisation de la plasticité ?
3. Quelle peut être la synergie entre l'hydrogène et la ségrégation intergranulaire d'autres

solutés qui amène à la rupture des joints ?

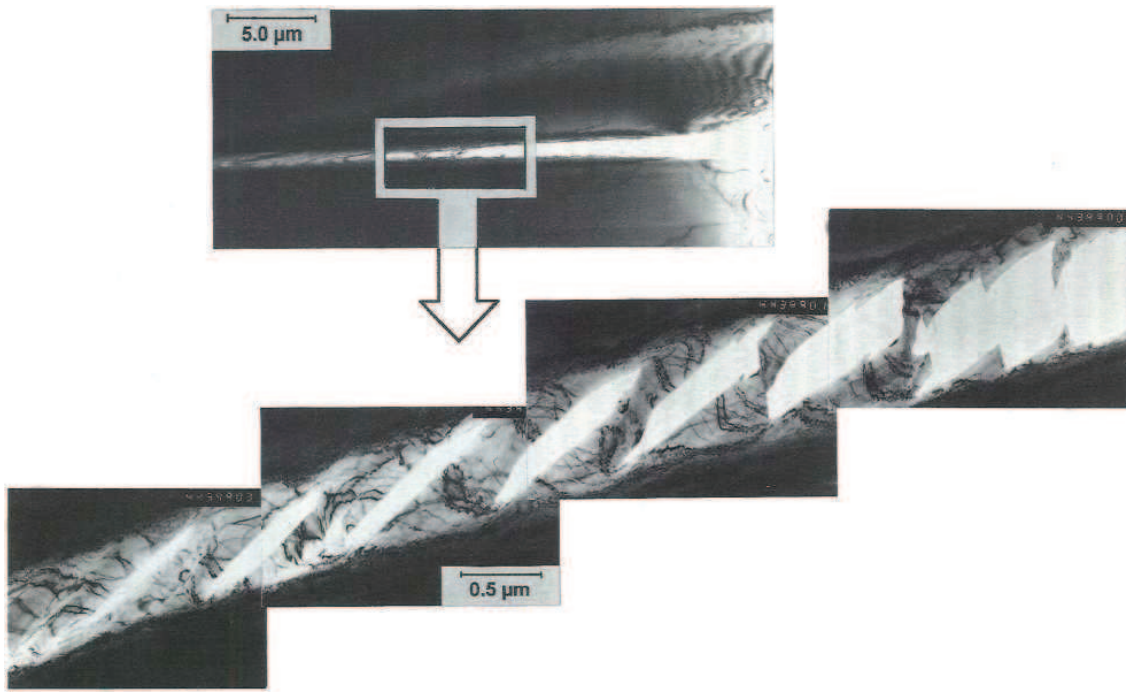


FIG. 1.3: Observation post-mortem au MET de la rupture transgranulaire d'un alliage 600 préchargé en hydrogène sous polarisation cathodique. La rupture est provoquée par formation de micro-cavités dans des bandes de glissement localisé et cisaillement des ligaments [Engelmann et al., 1996].

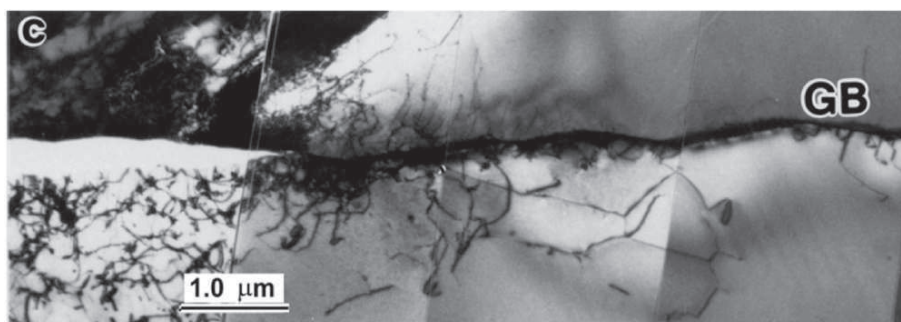


FIG. 1.4: Rupture intergranulaire par décohérence, le long d'un joint, accompagnée d'une activité plastique localisée à la pointe et d'une émission de boucles de dislocations le long de l'interface [Engelmann et al., 1996].

1.1. MODÈLES DE FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

Les deux parties présidentes, consacrées aux modèles de Lynch et de Birnbaum, mettent en valeur l'importance de la plasticité lors de la propagation de fissures liées à l'hydrogène, aussi bien dans le cas transgranulaire qu'intergranulaire. Il reste néanmoins des cas où la rupture a lieu le long des interfaces par décohésion. Dans la partie bibliographique du chapitre 2, il est montré que les alliages d'aluminium de la série 7xxx y sont sensibles. Dans cette partie, des calculs récents, à l'échelle atomique (ab initio), dans des configurations idéales (surfaces parfaites), sont présentés. Ils serviront de base au modèle de zone cohésive utilisé aux chapitres 3 et 4.

Le point de départ est le bilan énergétique de Griffith. Une fissure parfaite avance par clivage le long d'un plan en restant auto-similaire. Pour une avancée de fissure élémentaire, l'énergie élastique restituée $G \times \Delta a$ (où G est le taux de restitution d'énergie élastique) compense l'énergie nécessaire à l'accroissement des surfaces libres $2\gamma_s \Delta a$. Quand cette décohésion a lieu le long d'un joint de grains, il faut prendre en compte l'énergie d'excès du joint (γ_{joint}). Le bilan de Griffith est

$$G = 2\gamma_0 - 2\gamma_{\text{joint}}, \quad (1.1)$$

où γ_0 est l'énergie de la surface créée par rupture le long du joint. La notation γ_s est réservée aux surfaces intragranulaires.

La prise en compte de l'hydrogène dans ce bilan dépend de l'hypothèse faite quant à la cinétique de diffusion de l'hydrogène par rapport à la vitesse d'avancée de la fissure. Différents cas, idéalisés, sont représentés sur la figure 1.5. Pour définir les énergies de ségrégation aux joint de grains ($\Delta E_{\text{seg}}^{\text{joint}}$) et en surface ($\Delta E_{\text{seg}}^{\text{surf}}$), il faut décider d'une référence : l'hydrogène en solution solide loin de tout défaut cristallin (fig. 1.5).

Le premier cas est **la diffusion instantanée de l'hydrogène** depuis les sites interstitiels de la matrice vers la portion de la surface nouvellement créée (vitesse de propagation lente / diffusion rapide). Il est représenté par le trajet (a) - (d) de la figure 1.5 et le bilan est

$$G = 2\gamma_0 - \gamma_{\text{joint}} + 2\theta_{\text{H}}^{\text{surf}} \Delta E_{\text{seg}}^{\text{surf}}, \quad (1.2)$$

où $\theta_{\text{H}}^{\text{surf}}$ est le taux de couverture de la **surface à l'équilibre** ($\theta_{\text{H}}^{\text{surf}}$ inclue la densité de sites d'adsorption par unité de surface et la dépendance de leur occupation en fonction de la température et de la concentration d'équilibre dans la matrice). $\Delta E_{\text{seg}}^{\text{surf}}$ est maintenant calculé ab initio pour des surfaces simples (clivage). L'équation 1.2 devient, en l'absence de joint :

$$G = 2\gamma_0 + 2\theta_{\text{H}}^{\text{surf}} \Delta E_{\text{seg}}^{\text{surf}} \quad (1.3)$$

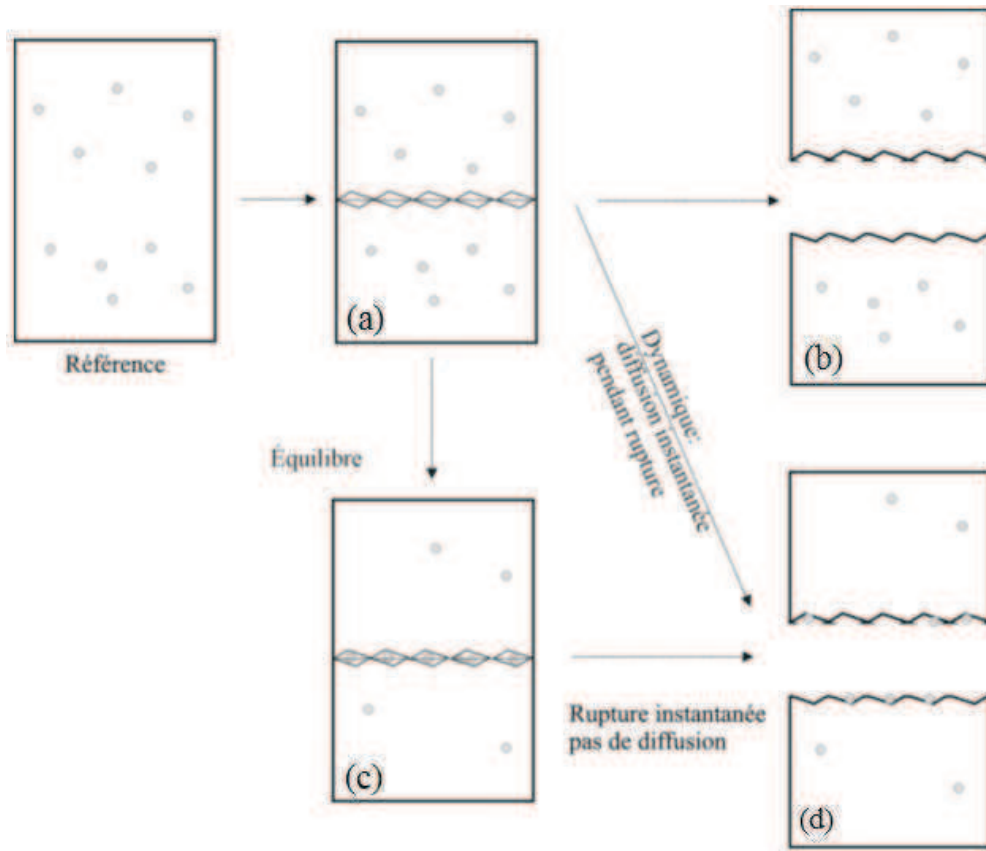


FIG. 1.5: Différents trajets pour la décohésion le long d'un joint de grains.

Les valeurs obtenues pour une surface $\{111\}$ dans l'aluminium et $\{110\}$ dans le fer sont présentées sur la figure 1.6. Il y a environ 65 % de réduction quand θ_H^{surf} vaut une couche complète dans l'aluminium (évidemment sans oxyde). Le deuxième cas est celui où la fissure avance de manière discontinue. On considère un temps d'attente pendant lequel l'hydrogène ségrège le long du joint, puis **une propagation élémentaire instantanée de la fissure sans diffusion de l'hydrogène**. Le trajet (a) - (c) - (d) sur la figure 1.5 donne le bilan :

$$G = 2\gamma_0 - \gamma_{\text{joint}} + \theta_H^{\text{joint}} \left(\Delta E_{\text{seg}}^{\text{surf}} - \Delta E_{\text{seg}}^{\text{joint}} \right). \quad (1.4)$$

Dans ce cas, la baisse d'énergie est moindre puisqu'il faut considérer la différence des énergies de ségrégation en surface et dans le joint. Dans le cas extrême d'une avancée hypothétique, discontinue, transgranulaire :

$$G = 2\gamma_0 + \theta_H^{\sigma} \Delta E_{\text{seg}}^{\text{surf}}, \quad (1.5)$$

1.1. MODÈLES DE FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

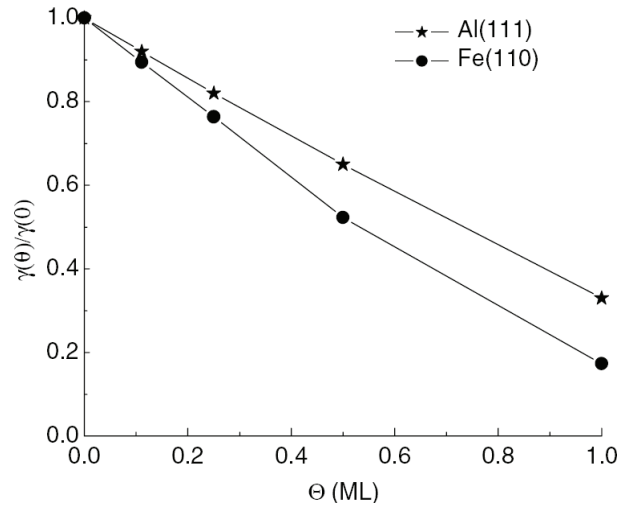


FIG. 1.6: Calcul ab initio de la variation (diminution) de l'énergie de surface sous effet de l'hydrogène, dans le cas d'une surface parfaite d'un monocristal sollicité dans une direction $\langle 111 \rangle$ pour l'aluminium et $\langle 110 \rangle$ pour le fer [Jiang & Carter, 2004].

où θ_H^σ est le taux de couverture en avant de la pointe là où la contrainte est élevée. Dans les systèmes où la concentration dans la matrice est faible, θ_H^σ reste faible, de l'ordre de $2 \times C_{vol}$, ce qui donne une faible influence sur le bilan de Griffith. Cet argument a été avancé par Birbaum pour rejeter le mécanisme de décohésion dans le cas transgranulaire, tableau 1.1.

Variation des énergies de surface					
Métal	Clivage lent (équilibre)	Clivage instantané (hors équilibre)	Clivage discontinu $\mu/100$ $\mu/10$		Rupture intergranulaire
Ni	0,53	$3,2 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-4}$	0,21
Fe	0,61	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	0,25

TAB. 1.1: Effet de l'hydrogène sur les énergies de surface au cours de la rupture. $\mu/10$ et $\mu/10$ sont des contraintes représentatives en avant de la pointe, le long du plan de la fissure [Birnbum et al., 1996].

Van der Ven [der Ven & Ceder, 2004] a calculé, sous l'hypothèse de la diffusion d'hydrogène instantanée, l'évolution de la **contrainte de cohésion** en fonction du potentiel chimique de l'hydrogène (fig. 1.7). Il met en évidence une contrainte critique pour laquelle la quantité d'hydrogène entre les deux plans qui sont impliqués dans le processus de séparation augmente brutalement pour donner une couverture d'une mono-couche. Cette transition se traduit par une chute de la contrainte théorique à rupture qui passe de 12 GPa sans hydrogène (surfaces $\{111\}$)

dans l'Al) à environ 4 GPa avec une mono-couche. Ce résultat est à la base du modèle de zone cohésive du chapitre 3.

Finalement, il est bon de noter que ces calculs sont faits sur des configurations idéalisées (surfaces simples et parfaites), mais qu'il est fort probable que le processus de rupture intergranulaire implique des mécanismes, avec des conséquences sur les cinétiques d'avancée de fissure, qui échappent à ce type d'approche. La figure 1.8 montre un autre cas idéalisé : la rupture rapide le long d'un joint de grains par Dynamique Moléculaire. La fissure avance par le formation de cavités à l'échelle nanométrique qui coalescent avec la fissure principale. Là aussi, les calculs ne sont pas réalistes car ils concernent des temps physiques très faibles (de l'ordre de quelques dizaines de ps).

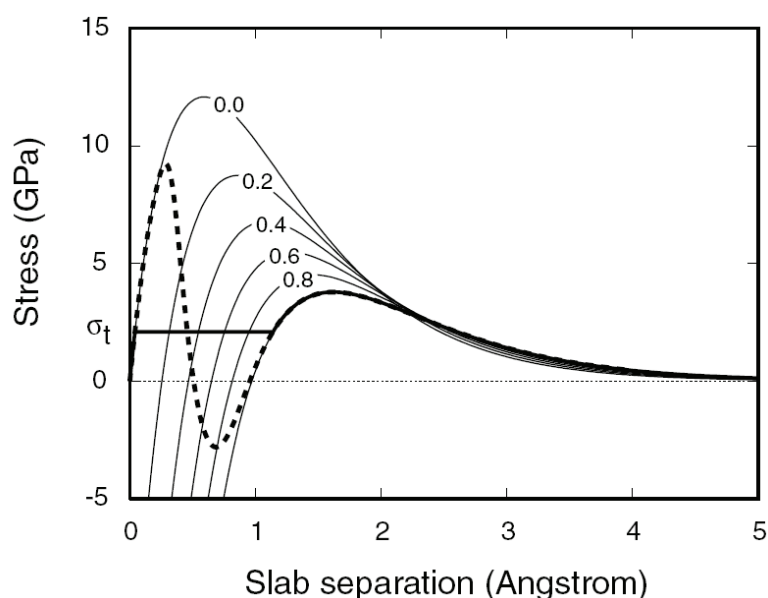


FIG. 1.7: Courbes contrainte - séparation à différents taux de recouvrement de surfaces. σ_t est la contrainte critique où intervient une transition abrupte dans le cas d'un calcul à potentiel chimique fixé [der Ven & Ceder, 2004].

1.2. APPROCHE LOCALE DE LA RUPTURE FRAGILE PAR L'HYDROGÈNE

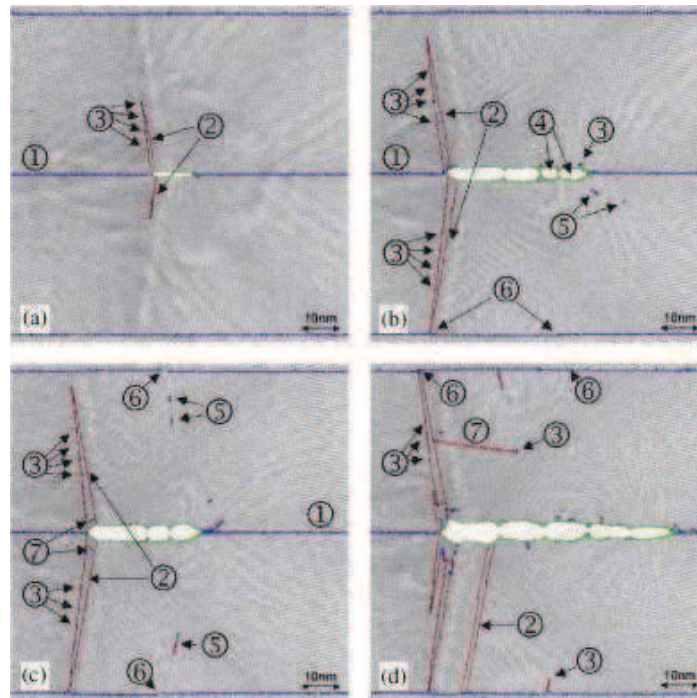


FIG. 1.8: Une géométrie plus réaliste : propagation le long d'un joint de grains par formation de cavités [Yamakov et al., 2006].

La Deuxième partie de ce chapitre présente l'approche micro-mécanique utilisée dans cette thèse (chapitre 3 et 4).

1.2 Approche locale de la rupture fragile par l'hydrogène

L'importance de l'analyse de la rupture et la de la définition de critère pour la prédiction de la tenue mécanique constituent un enjeu socio-économique majeur. La sécurité d'installations en service et la prévention d'accidents motivent les efforts menés pour mieux prédire le comportement des matériaux et des structures en présence d'un défaut ou soumis à un chargement sévère. Afin d'améliorer la fiabilité des analyses développées, des modèles "physiquement fondés" à partir de la description de mécanismes identifiés aux échelles "locales" ou "microscopiques" sont motivés par le double objectif de mieux comprendre le(s) processus de rupture mis en jeu, et de les modéliser pour en tirer des critères macroscopiques pertinents. L'approche multi-échelles est fondée sur l'idée qu'en comprenant l'origine de la rupture et en maîtrisant sa description, la fiabilité des prédictions s'en trouvera améliorée.

La méthodologie de zones cohésives a également évolué au cours des deux dernières décades : d'une approche micromécanique orientée vers les prédictions macroscopiques seules, elle a progressivement intégré une démarche multi-échelles plus large en trouvant actuellement certains de ses fondements à l'échelle atomistique pour produire des critères de rupture qui seront utilisés à l'échelle macroscopique. Etant à l'interface entre les descriptions microscopiques atomistiques ou moléculaires et les descriptions macroscopiques, un dialogue entre ces deux échelles apparaît nécessaire.

D'abord, l'échelle à laquelle est réalisée une "analyse locale de la rupture" est définie. La figure 1.9 schématise le problème de la rupture fragile intergranulaire tel qu'il peut être abordé selon l'échelle adoptée. Les analyses réalisées aux échelles (I) macroscopique, (II) agrégat polycristallin, (III) "mésoscopique" et (IV) atomistique sont distinguées. La définition est basée sur une séparation des échelles caractéristiques elles-mêmes représentatives de la taille des hétérogénéités et des gradients des champs mécaniques. La dimension caractéristique est le millimètre pour la description "macroscopique", la taille de grain pour l'approche polycristalline, le micromètre pour la description "mésoscopique" et le nanomètre pour la décohésion intergranulaire. Il s'agit ici de préciser l'échelle à laquelle se situe la modélisation réalisée dans ce travail.

L'échelle "mésoscopique" choisie doit permettre de rendre compte des interactions élastiques entre précipités intergranulaires, fissure et hydrogène mobile. Dans les alliages 7xxx, les précipités aux joints de grains, typiquement MgZn_2 , ont des tailles allant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à 100 nm. La taille du domaine intégrant ces interactions peut être de quelques microns. Dans une première approche, la plasticité est laissée de côté. La motivation pour une telle démarche se trouve dans la nécessité de baser les formulations sur des observations (à toutes les échelles) ou des descriptions aux échelles (III) et/ou (IV) pour produire des lois de comportement et des modèles de la rupture robustes pour les études aux échelles (I) et (II). Par "robuste", nous entendons fiable pour des trajectoires de chargement plus générales que celles pour lesquelles les modèles ont pu être calibrés et/ou validés en laboratoire.

L'objectif à terme est de connecter les échelles (I), (II), (III) et (IV) en étudiant localement le processus de rupture où tous les ingrédients nécessaires sont considérés : description de la microstructure avec les lois de comportement du matériau massif, celle du processus de rupture intervenant, prise en compte des couplages multi-physiques comme les interactions hydrogène - défauts.

1.2. APPROCHE LOCALE DE LA RUPTURE FRAGILE PAR L'HYDROGÈNE

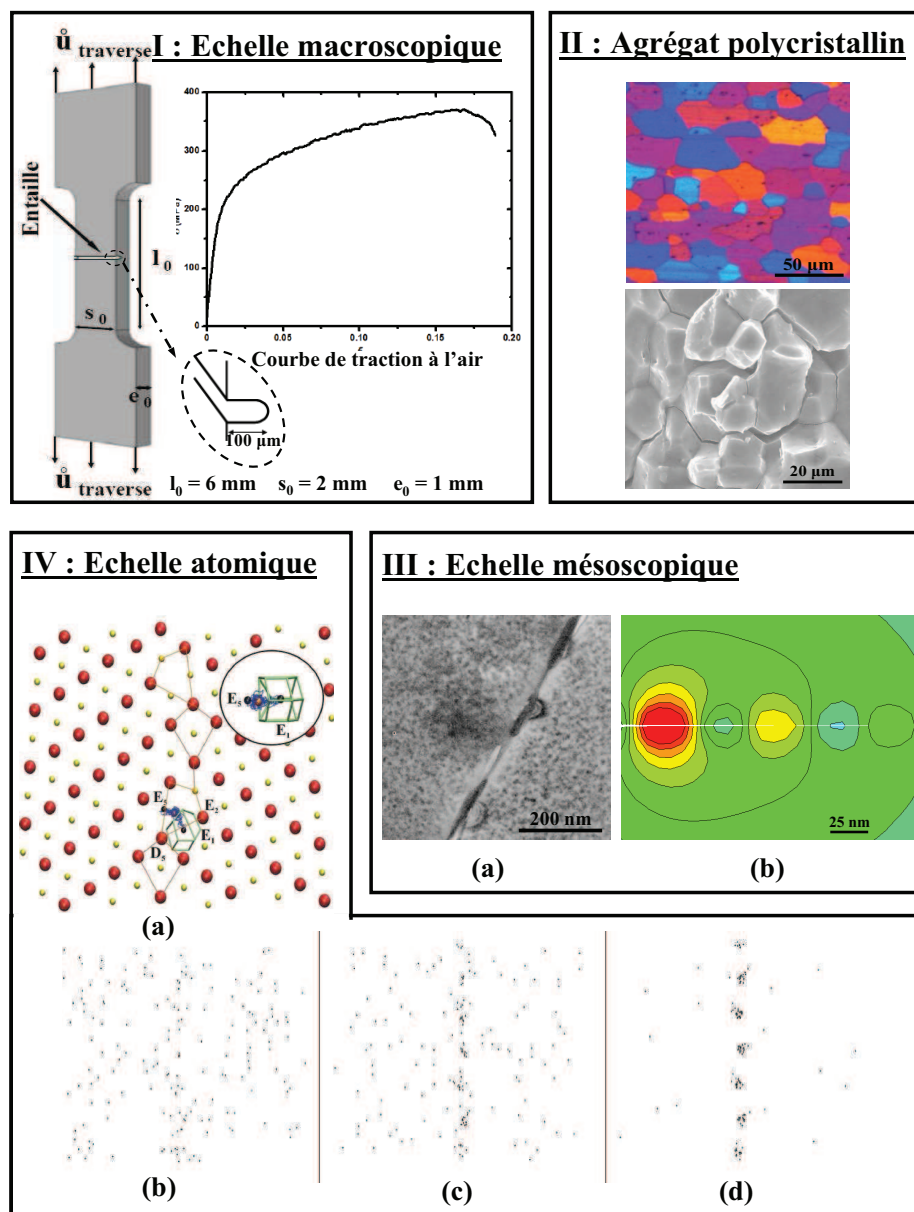


FIG. 1.9: Analyse de la rupture fragile par l'hydrogène à différentes échelles pour illustrer les descriptions (I) macroscopique, (II) agrégat polycristallin (en fond d'entaille), (III) mésoscopique et (IV) atomistique, permettant d'alimenter les formulations à l'échelle (III). En (I), un échantillon entaillé chargé en mode I et soumis à un environnement dans lequel l'hydrogène est produit et diffuse dans le matériau. (II) : polycristal. (III) : (a) analyse locale du mécanisme des interactions élastiques entre précipités intergranulaires, fissure et hydrogène : distribution des précipités intergranulaires MgZn_2 et champ de contrainte lié à la présence de bulles d'hydrogène gaz [Christodoulou & Flower, 1979] (b) et modélisation des champs de contrainte et de concentration en hydrogène par zones cohésives. (IV) : analyse atomistique de la variation de la cohésion interatomique en fonction du taux de recouvrement des plans interatomiques par l'hydrogène (a) structure atomique du joint de flexion $\Sigma = 33$ (554) [110] et (b, c, d) simulation Monte Carlo de ségrégation de l'hydrogène [Tanguy & Magnin, 2003, Tanguy, 2011].

Les équations gouvernant le problème sont le principe des travaux virtuels, pour les champs mécaniques et l'équation de la diffusion dans laquelle une contribution associée au gradient de la pression hydrostatique intervient, en plus de la concentration, dans la définition du potentiel chimique [Sofronis & McMeeking, 1989, Krom et al., 1999a].

Dans cette étude, l'échelle caractéristique est le niveau (III) (fig. 1.9) dans laquelle des informations obtenues à l'échelle (IV) sont incorporées dans la définition des modèles cohésifs. L'objectif de la partie numérique est d'éprouver et d'évaluer des propositions de mécanismes de fragilisation par l'hydrogène disponibles dans la littérature pour les AA7xxx ainsi que de proposer des interprétations des observations expérimentales réalisées dans le cadre de ce travail.

1.3 Modèles de zones cohésives en micromécanique

Un bref historique des modèles cohésifs est fait pour présenter les développements récents et actuels, et préciser quelle est, aujourd'hui, la problématique sous-jacente à une méthodologie de zones cohésives en science des matériaux, notamment les connections avec les échelles macroscopiques (I) et microscopiques (III).

Barenblatt [Barenblatt, 1962] peut être considéré comme pionnier dans ce domaine. Sa motivation a été d'apporter une correction aux solutions de la mécanique élastique linéaire de la rupture pour obtenir une contrainte non divergente en fond d'entaille ainsi qu'une forme et un rayon d'entaille finis conformes aux observations. Le modèle de Dugdale [Dugdale, 1960] populaire en rupture des polymères constitue un cas particulier des travaux de Barenblatt. L'idée est de considérer que la surface du fond de l'entaille est soumise à une répartition de force d'interaction moléculaire, dont la valeur maximum ne saurait excéder la valeur du module d'Young. La connaissance de la répartition de ces forces de cohésion n'est pas connue a priori, plusieurs possibilités sont alors considérées. Dugdale (cf. fig. 1.10) considère une répartition uniforme de la contrainte normale σ_c en fond d'entaille. L'étendue Λ_c des forces cohésives est obtenue par la condition

$$K_I^\infty + K_I^{fermeture} = 0, \text{ en } x = \pm a, \quad (1.6)$$

où $K_I^{fermeture}$ correspond au facteur d'intensité des contraintes du problème avec les forces cohésives, sans le chargement extérieur ∞ . L'étendue de la zone cohésive est alors [Dugdale, 1960]

$$\Lambda_c = \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_I^\infty}{\sigma_c} \right)^2, \quad (1.7)$$

qui est supposée petite vis à vis des autres dimensions du problème pour observer et tenir compte

1.3. MODÈLES DE ZONES COHÉSIVES EN MICROMÉCANIQUE

de la singularité élastique autour de l'entaille. Il est possible de considérer que les modèles cohésifs ont permis une première interprétation du processus de rupture des matériaux fragiles, ces calculs étant basés sur des solutions analytiques du problème considéré. Les grandeurs caractéristiques importantes dans la définition d'une zone cohésive sont σ_c , la contrainte de cohésion, Δ^{cr} associée à l'ouverture de la fissure en $x = \pm(a - \Lambda_c)$ ainsi que Λ_c .

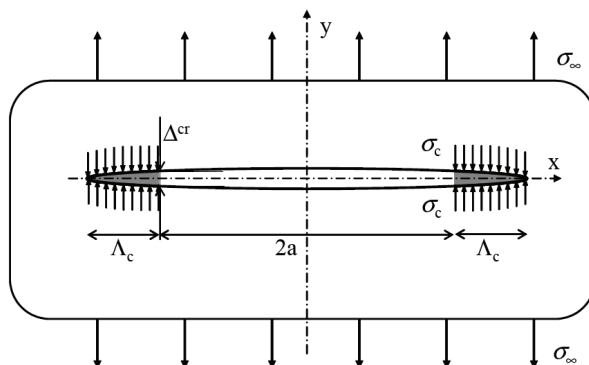


FIG. 1.10: Description schématique du modèle cohésif de Dugdale.

Dans le cas où l'étendue de la zone endommagée devient comparable à celle de l'échantillon, comme pour les bétons, les propositions de Barenblatt [Barenblatt, 1962] ont été reconsidérées avec la définition d'une zone cohésive représentative du processus d'endommagement observé au cours du chargement. Des simulations par éléments finis dans lesquelles des zones cohésives sont employées pour décrire la propagation et l'amorçage d'une fissure sont amorcées par Hillerborg [Hillerborg et al., 1976]. Dans la communauté du Génie Civil, les modèles cohésifs sont employés pour rendre compte de la propagation d'une fissure dans une structure, il n'est plus fait référence au processus microscopique sous-jacent.

Needleman [Needleman, 1987] peut être considéré l'initiateur de l'emploi de modèle cohésif en science des matériaux. Une zone cohésive analogue à la loi de cohésion "universelle" de Rose [Rose et al., 1981] est proposée pour la relation contrainte - ouverture et implémentée dans une analyse par éléments finis de la décohésion d'un composite métal-céramique. Cette étude marque le début d'un intérêt courant pour les modèles cohésifs en micromécanique. Dans le courant des années 1990, les zones cohésives représentant la rupture ont été employées pour l'analyse de la compétition entre plasticité et fissuration et la prédiction associée de ténacité des matériaux (cf. [Hutchinson & Evans, 2000] pour une présentation synthétique). C'est à partir des années 2000 que des tentatives de connection entre les approches microscopiques (échelle (III)) pour la proposition ou l'identification de zone cohésive à l'échelle mésoscopique (II)

sont apparues. Un des premiers travaux dans cet esprit est réalisé par Gall [Gall et al., 2000] pour l'analyse d'une interface Al-Si et une tentative d'identification d'une zone cohésive en moyennant la réponse contrainte-déformation normale au plan de l'interface, pour différentes épaisseurs d'atomes d'aluminium et de silicium.

En fig. 1.11 est reportée une description schématique du problème atomistique considéré par Gall [Gall et al., 2000] et l'approximation de la réponse contrainte-déformation axiale (normale au plan de l'interface) obtenue en employant une formulation continue empruntée à Needleman [Needleman, 1987, Needleman, 1990] ou Tvergaard [Tvergaard & Hutchinson, 1992].

La forme de la zone cohésive identifiée dépend de l'état de référence considéré, ici le nombre de plans inter-atomiques d'aluminium et de silicium considérés, mais la contrainte à décohesion et l'ouverture critique correspondant à une fissure localement en sont indépendantes. Pour autant, faut-il employer une telle identification à l'échelle continue ?

La valeur numérique de la contrainte maximum avant décohesion est de l'ordre de 20 GPa, bien supérieure à celle employée par Needleman, de l'ordre de 1 GPa, pour rendre compte d'une décohesion à l'interface d'un composite à matrice métallique. L'origine d'une telle différence se trouve dans le volume de matière considéré dans les approches atomistiques : est-il représentatif des propriétés d'une interface pour un matériau de structure ? La réponse est négative, parce-que la quantité de défauts dans une approche atomistique est restreinte, ou inversement, des configurations quasi-idéales sont considérées. Pour autant, des informations sont fournies et peuvent être qualitatives ou semi-quantitatives peuvent être pour la formulation de modèles cohésifs.

Cette démarche est adoptée et dans la suite, des modèles de zones cohésives fondés sur une approche mésoscopique ou méso- et micro- couplés pour le problème de la fragilisation par l'hydrogène sont présentés. Une telle approche multi-échelles requiert la mise en commun et la maîtrise de plusieurs méthodes de modélisation ainsi qu'une bonne connaissance en science des matériaux pour parvenir à des descriptions robustes parce-que fondées sur l'observation et la "physique" mise en jeu, la combinaison des modèles avec l'expérience devant aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes en jeu.

1.4. QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA FORMULATION DES ZONES COHÉSIVES

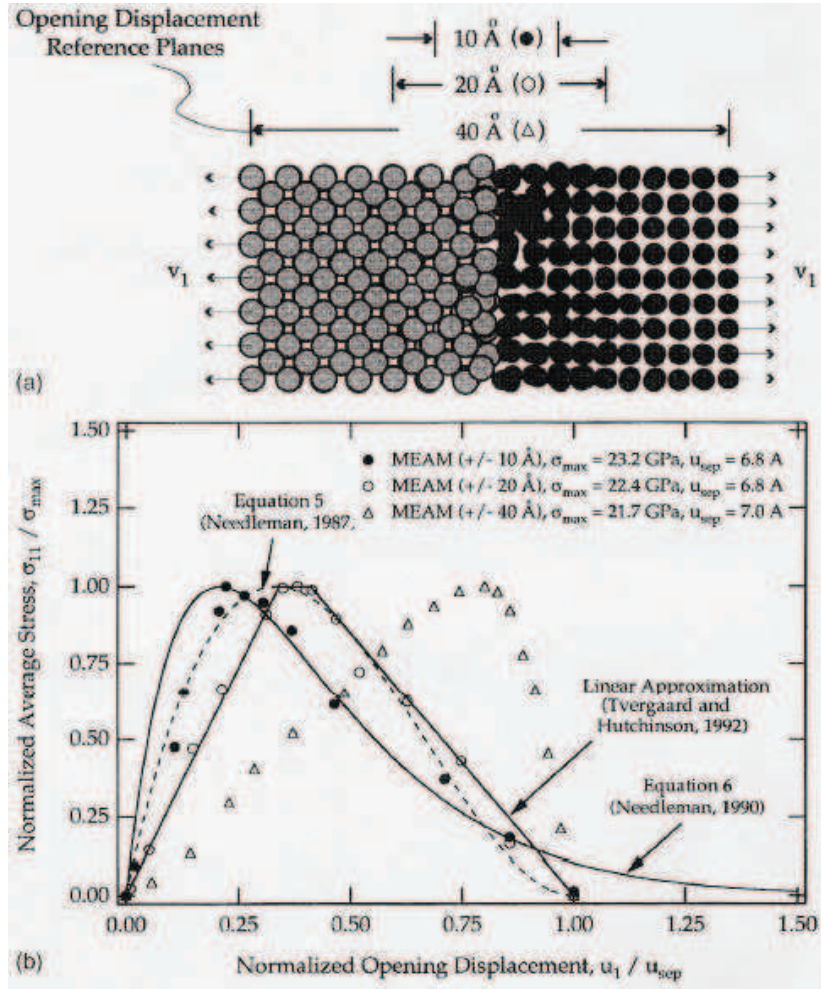


FIG. 1.11: Dérivation de la relation contrainte-ouverture de la zone cohésive représentant l'interface Al-Si, extrait de [GAL00].

1.4 Quelques considérations sur la formulation des zones cohésives

Nous rappelons comment la cohésion d'interface est prise en compte dans le principe des travaux virtuels, en vue de leur discrétisation et implémentation dans une analyse par éléments finis. En fig. 1.12, est reportée schématiquement l'interaction entre deux surfaces S_+ et S_- , déplacées de \mathbf{u}_+ et \mathbf{u}_- , et soumises à une répartition uniforme de forces de cohésion représentée par \mathbf{T} . En notant que $\mathbf{T}_+ = -\mathbf{T}_- = \mathbf{T}$, la contribution au principe des travaux virtuels de

chaque surface est

$$\int_{S_+} \mathbf{T}_+ \delta \mathbf{u}_+ dS_+ + \int_{S_-} \mathbf{T}_- \delta \mathbf{u}_- dS_- = \int_S \mathbf{T} \delta \Delta dS, \quad (1.8)$$

où $\Delta = \mathbf{u}_+ - \mathbf{u}_-$ représente le saut de déplacement entre les surfaces S_- et S_+ , en considérant $S_+ = S_- = S$. Lors de la discrétisation par éléments finis, le plan médian entre les surfaces S_+ et S_- permet de définir la part tangentielle du saut de déplacement $\Delta_t = \Delta \cdot \mathbf{e}_t$, la direction perpendiculaire à ce plan définissant l'ouverture normale $\Delta_n = \Delta \cdot \mathbf{e}_n$ (\mathbf{e}_t et \mathbf{e}_n des vecteurs unitaires selon les directions tangentielle et normale).

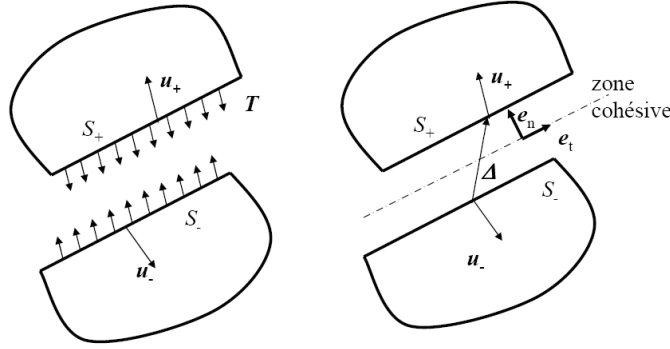


FIG. 1.12: Surfaces (S_+ et S_-) interagissant avec les forces cohésives \mathbf{T} (vecteur contrainte) et définition de la zone cohésive associée.

La définition d'une zone cohésive revient à formuler une relation contrainte-ouverture qui s'écrit dans le cas général $\mathbf{T} = f(\Delta, \dot{\Delta})$. Dans la pratique, deux types de formulations peuvent être distinguées : l'une indépendante du temps du type $\mathbf{T} = f(\Delta)$, et une autre qui incorpore une dépendance avec le temps. Le premier type est d'abord apparu dans la littérature, le modèle de Dugdale appartenant à cette catégorie, avec la proposition de Needleman [Needleman, 1987] dans le cadre d'une analyse par éléments finis. La figure 1.13 reporte les relations contrainte-ouverture normale et tangentielle correspondantes. Pour une décohésion uniquement suivant la direction normale, l'énergie de séparation est $\Phi_{\text{sep}} = \exp(1) \sigma_{\text{max}} \delta_c$ où σ_{max} est la contrainte à l'amorçage de la décohésion et δ_c l'ouverture correspondante.

Dans le cadre d'une analyse par éléments finis pour laquelle un déplacement est généralement imposé, l'emploi d'une zone cohésive indépendante du temps comme celle en fig. 1.13 avec un adoucissement imposé par la relation contrainte-ouverture peut conduire à des chargements instables. Un "snap-back" du déplacement aux limites peut apparaître, et doit être

1.4. QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA FORMULATION DES ZONES COHÉSIVES

autorisé (et contrôlé) pour permettre la simulation de la décohésion [Gao & Bower, 2004]. Si le snap-back n'est pas permis, un saut de solution peut apparaître au cours de la décohésion [Chaboche et al., 2001], mais dans certains cas, aucune solution incrémentale n'est obtenue [Gao & Bower, 2004]. Un remède à ce problème consiste à rendre la zone cohésive dépendante du temps en introduisant une viscosité, ad hoc, permettant de contourner ce problème [Chaboche et al., 2001, Gao & Bower, 2004]. Dans certains cas, la viscosité de l'élément continu adjacent ou au voisinage de la zone cohésive peut masquer le problème. Un autre remède consiste à formuler le problème en tenant compte des effets inertiels pour permettre la rupture "brutale" de la zone cohésive.

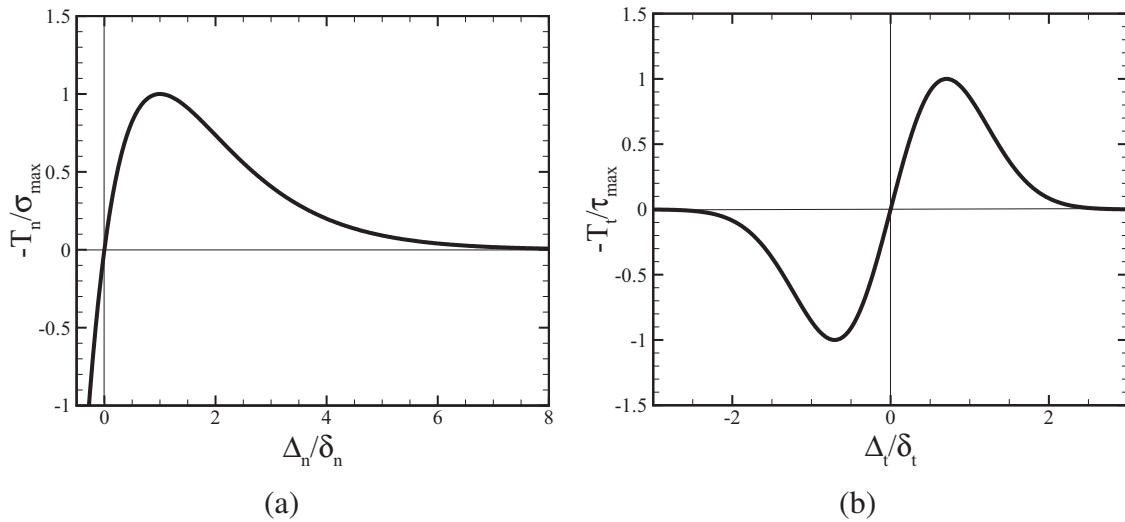


FIG. 1.13: Zone cohésive proposée par Needleman [Needleman, 1987], indépendante du temps, pour rendre compte de la décohésion. (a) composante normale, (b) tangentielle.

Dans le cas de zones cohésives intrinsèquement dépendantes du temps, le problème évoqué ci-dessus disparaît car une régularisation "naturelle" du "snap-back" est alors disponible. Dans les problèmes présentés dans ce mémoire, les zones cohésives développées et utilisées sont indépendantes du temps et une correction analogue à celle proposée par Gao et Bower est employée lorsque cela est nécessaire pour la résolution du problème formulée dans des conditions quasi-statiques.

Après avoir précisé le cadre de notre approche et l'échelle de notre description, nous présentons dans les parties suivantes les modèles de zones cohésives que nous avons proposé et étudié pour décrire la fragilisation par l'hydrogène et la fissuration assistée par l'environnement des joints de grains des polycristaux d'aluminium de la série AA7xxx.

2

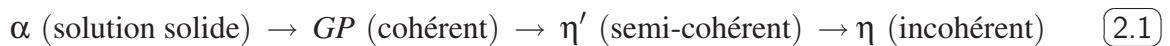
Etude expérimentale de la fragilisation par l'hydrogène des AA7xxx

2.1 Bibliographie spécifique aux alliages AlZnMg

Dans cette partie, les études de CSC et de FPH qui ont été menées sur les alliages 7xxx seront présentées. L'effort a porté sur la compréhension de la relation entre la microstructure et la sensibilité, en premier lieu, à la CSC mais aussi à la FPH. Les caractéristiques de la microstructure dans ces alliages à durcissement structural seront d'abord présentées. L'objectif de cette partie bibliographique est de donner un aperçu des nombreux résultats déjà obtenu sur ce système et de situer l'étude expérimentale menée au cours de ce travail. Certains résultats serviront aussi de base à la partie numérique, en particulier les études en microscopie en transmission du piégeage de l'hydrogène sur les précipités nanométriques intergranulaires.

2.1.1 La microstructure

Un traitement de durcissement par précipitation typique [Dubost & Sainfort, 1985] comprend une mise en solution, une trempe suivie d'un maintien à faible température (maturation), une remontée lente (rampe) jusqu'à une température intermédiaire (revenu) (fig. 2.1 (a)). L'objectif est d'obtenir une précipitation fine (de l'ordre de quelques nanomètres) et durcissante (précipités cisailables). La trempe permet d'amener le système dans un état où les solutés sont en sursaturation et où la concentration de lacunes, hors équilibre, est élevée. Pendant la maturation, il se forme de petits amas de solutés (zones de Guinier Preston, GP). La durée de maturation et la montée lente en température permettraient d'augmenter la densité de zones GP d'une taille suffisante pour servir de germe à la phase métastable durcissante (précipitation hétérogène à partir d'une distribution de zones GP homogène) (fig. 2.1 (b)). Pour les alliages 7xxx (dont le 7108 qui est le sujet de cette étude), la séquence de précipitation est :



La phase T ($\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$) pourrait se former pour les fortes concentrations en Mg (supérieures aux concentrations en Zn), ce qui n'est pas le cas de la présente étude. L'alliage étudié contient 5 % de Zn en poids (2,2 % atomique) et 1,2 % de Mg (1,4 % at.). Le solvus de la phase stable η (de composition proche de MgZn_2 , mais contenant Al) est environ 340 °C dans Al-5,06 % Zn-0,94 % Mg [K. Asano, 1968]. Il sera montré plus tard qu'un plateau de 30min à 300 °C est appliqué aux échantillons étudiés, pour simuler (et amplifier) l'effet d'une trempe lente sur la précipitation intergranulaire. Compte tenu de la faible teneur en Mg et de la température de ce plateau, sous le solvus de η , mais au dessus de celui des zones GP, le but est de favoriser la précipitation de η aux joints de grains.

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

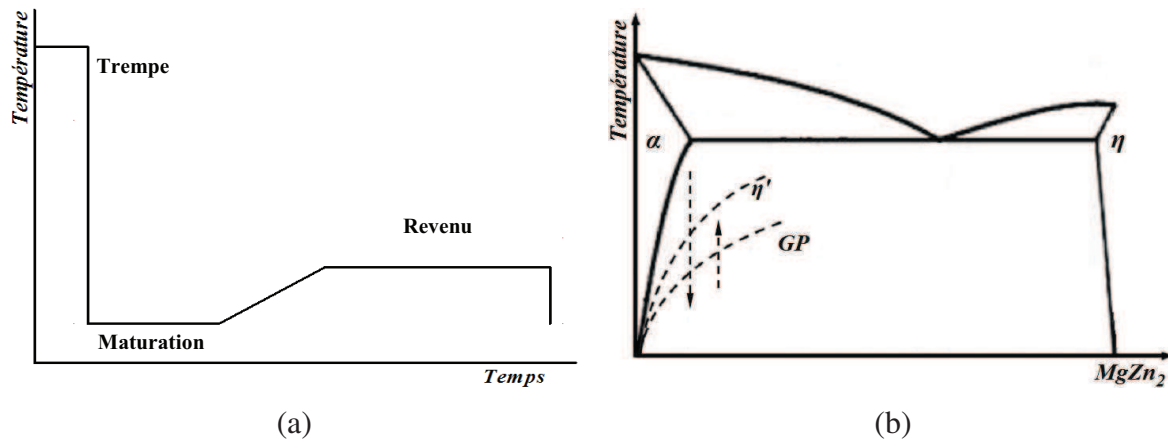


FIG. 2.1: Représentation schématique : d'un traitement thermique type de durcissement par précipitation (a) et d'un diagramme de phase montrant la séquence de précipitation de l'alliage AlZnMg.

Une microstructure spécifique (fig. 2.2) se développe au niveau des joints à la suite de deux phénomènes [Unwin et al., 1969, Raghavan, 1980, Dubost & Sainfort, 1985].

- Durant la maturation, les lacunes d'excès sont absorbées par les joints, ce qui empêche ou ralentit fortement la formation de zones GP proche des joints.
- Durant la remontée en température, les joints absorbent des solutés.

Les zones GP et les précipités η' ne peuvent donc pas se former sur une bande plus ou moins large de part et d'autre des joints (entre 10 et 100 nm selon la durée du revenu, à 135 °C [Wunderlich & Gudladt, 1992]) appelée PFZ ("Precipitate Free Zone"). Les précipités intergranulaires ont la structure de la phase stable η [Park & Ardell, 1986]. Leur taille est de l'ordre de 50 à 100 nm, après revenu T6. Ils sont plus petits pour le T4 (maturation à l'ambiante) et difficilement visibles en microscopie électronique à balayage (MEB). Pour l'alliage 7108, à l'état T6, Dumont [Dumont et al., 2005] a montré que la phase durcissante dans la matrice est η' , avec une taille de 2,5 nm. On ne peut donc pas confondre en MEB les fins précipités intergranulaires (50 nm) avec ceux de la matrice (2,5 nm).

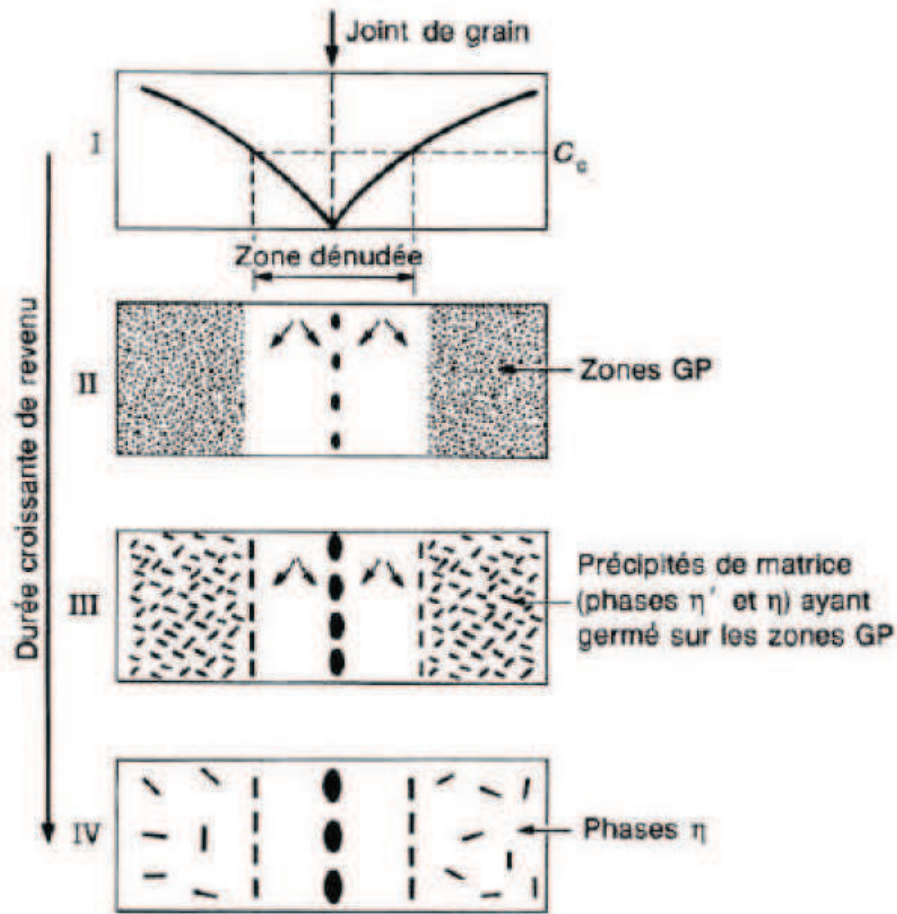


FIG. 2.2: Illustration schématique de la formation d'une zone dénudée de précipités (PFZ) et de la croissance de précipités intergranulaires accompagnant la séquence de précipitation (cf. 2.1), lors d'un traitement de revenu.

2.1.2 La corrosion sous contrainte des alliages AlZnMg

Plusieurs articles de revue [Holroyd, 1990, Gangloff, 2003] font la synthèse et la critique des résultats obtenus. La revue d'Holroyd met particulièrement bien en évidence la difficulté de relier sensibilité à la CSC et une caractéristique microstructurale particulière (dimensions de la PFZ, glissement localisé dans la PFZ, taille et espacement de précipités intergranulaires, précipitation intragranulaire, taille, densité et caractéristiques du glissement, ségrégations intergranulaires...). Ceci vient, d'une part, de la difficulté à découpler, en corrosion sous contrainte, la dissolution anodique locale et les effets hydrogène, pour analyser l'influence de la microstructure sur chacun de ces phénomènes ; d'autre part, de la difficulté à concevoir des traitements thermiques modèles où les composantes de la microstructure varient indépendamment.

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

En particulier, l'application d'un traitement thermique pour faire varier la précipitation intergranulaire exige le maintien de la précipitation intragranulaire à peu près constante. Faute de quoi, les propriétés mécaniques de la matrice changent (contrainte d'écoulement, écrouissage) ce qui change les conditions mécaniques pour la propagation d'une fissure.

Le schéma de l'évolution de la "sensibilité à la corrosion sous contrainte" en fonction du "traitement thermique" (fig. 2.3) dû à Speidel [Holroyd, 1990] peut être retenu. Il s'agit de sensibilité macroscopique regroupant amorçage et propagation. Les états sous-vieillis, présentant une faible précipitation intergranulaire, sont peu sensibles. Un minimum de résistance est atteint avant le pic de dureté. Pour des revenus longs, au delà du pic de dureté, la sensibilité décroît.

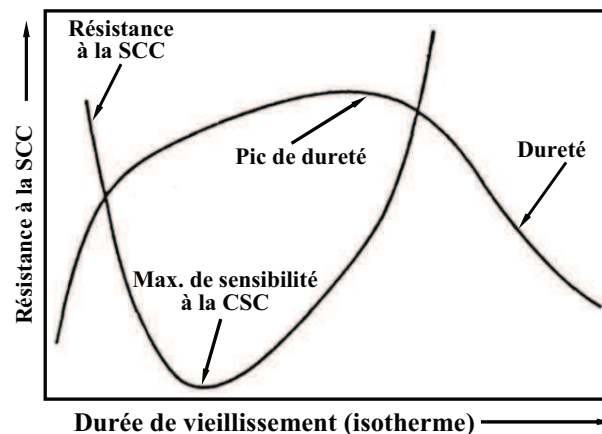


FIG. 2.3: Evolution de la résistance à la corrosion sous contrainte en fonction du durcissement des alliages AlZnMgCu [Holroyd, 1990].

2.1.3 Influence de la composition de l'alliage et du traitement thermique sur la sensibilité à la CSC

Le développement d'une fissure de CSC se fait à partir d'une dissolution localisée (l'hydrogène peut être impliqué dans la phase de propagation, par la suite). La CSC étant majoritairement intergranulaire (sauf dans les cas de mauvaise orientation des joints de grains ou de déformation plastique sévère due à la texture morphologique), on pense aux hétérogénéités de la composition dans la zone des joints de grains (précipitations intergranulaires, PFZ, gradients de composition dans la PFZ).

L'influence "macroscopique" des différences de composition est connue par des mesures de potentiel de corrosion sur des échantillons où les impuretés sont en solution solide. L'ajout

2.1. BIBLIOGRAPHIE SPÉCIFIQUE AUX ALLIAGES ALZNMG

de magnésium et de zinc diminue le potentiel de corrosion (par rapport à l'aluminium pur) et l'ajout de cuivre l'augmente. Des zones enrichies en Mg et en Zn (respectivement, en Cu) sont donc anodiques (respectivement, cathodiques) par rapport à une solution solide homogène. Ceci a été montré pour des composés modèles Mg_2Si et $MgZn_2$ de tailles micrométriques, dans une matrice 7075, par des mesures d'électrochimie locale [Andreatta et al., 2003, Birbilis & Buchheit, 2005, Wloka & Virtanen, 2008]. Mg_2Si et $MgZn_2$ sont dissouts (en surface, en milieu NaCl). Dans le cas de la corrosion intergranulaire d'une structure typique T6, comportant des précipités η et une PFZ nanométriques, le mécanisme n'est pas établi. Les dimensions sont plus faibles que celles des cellules électrochimiques locales qui se forment en surface autour des précipités micrométriques. Les observations MET de Marlaud [Marlaud, 2008] après immersion d'une lame dans une solution simulant un fond de fissure montrent la dissolution des précipités et non de la PFZ.

Quand une contrainte est appliquée sur un échantillon en milieu corrosif, certains auteurs [Andreatta et al., 2003, Birbilis & Buchheit, 2005, Wloka & Virtanen, 2008] supposent que c'est la dissolution des précipités η , et la dissolution des segments inter-précipités, favorisée par du glissement intergranulaire, qui serait le moteur de l'avancée de fissure.

L'ajout de cuivre a un effet bénéfique sur la résistance à la corrosion sous contrainte. De nombreuses études ont été menées pour comprendre comment le cuivre modifie la microstructure et pourquoi une amélioration vis-à-vis de la corrosion sous contrainte en résulte. Il s'agissait aussi de confirmer, ou non, l'implication de certains mécanismes. Les résultats sont controversés. Ce qui peut être retenu est que :

- le cuivre, en entrant dans la composition des précipités intergranulaires, peut réduire la différence de potentiel entre les précipités et la PFZ, ce qui ralentirait la dissolution intergranulaire.
- Si le mécanisme implique la fragilisation des joints de grains par l'hydrogène (ce point sera détaillé par la suite), la présence du cuivre dans la matrice favoriserait la formation de précipités contournables. Ceci homogénéiserait le glissement, réduirait les contraintes au niveau des joints, donc les augmentations de concentration locale en hydrogène.

Le même type d'argument peut être employé pour expliquer la perte de sensibilité après un revenu long : grossissement des précipités intergranulaires (plus espacés) et homogénéisation du glissement.

2.1.4 L'hydrogène dans les alliages AlZnMg

En corrosion sous contrainte, la dissolution anodique des précipités intergranulaires (et ou de la PFZ) et la fragilisation par l'hydrogène des joints de grains sont liés. Il n'y a pas de preuve que l'hydrogène contrôle la vitesse de propagation des fissures de CSC : c'est-à-dire que l'étape limitante soit la production, l'absorption d'hydrogène, la diffusion vers la pointe de la fissure ou piégeage sur les joints de grains. Il est simplement remarquable que les alliages de la série 7xxx soient sensibles à la fragilisation par l'hydrogène (hors CSC) et que cette sensibilité soit influencée par la microstructure d'une manière semblable à la CSC. Dans ce qui suit, les différents résultats qui concernent l'hydrogène dans les 7xxx sont présentés.

L'hydrogène atomique a une solubilité dans l'aluminium, vis-à-vis de l'hydrogène gazeux, qui est négligeable ($\Delta E_{\text{solution}} \gg kt$) jusqu'au point de fusion. Ceci n'empêche pas qu'une quantité d'hydrogène notable puisse être introduite par un mode de chargement électrochimique. Gest et Troiano [Gest & Troiano, 1974] ont fait des mesures de perméabilité en milieu NaCl aqueux. La figure 2.4 montre l'existence d'un flux d'hydrogène que le courant à l'interface métal (7075 T6) - solution soit positif (dissolution) ou négatif (potentiel cathodique). En particulier, un flux non nul est obtenu à potentiel libre où la surface est piqûrée (sur des précipités). Ceci prouve que la dissolution localisée génère de l'hydrogène qui diffuse dans le métal.

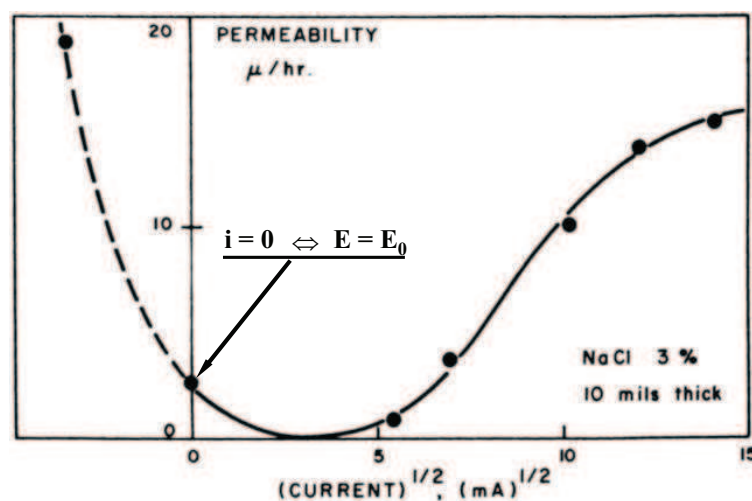


FIG. 2.4: Variation de la perméabilité en fonction du courant imposé. Cas d'un alliage AlZnMg en milieu NaCl, 30g/l, pH = 7 [Gest & Troiano, 1974].

2.1.5 Fragilisation par l'hydrogène (FPH)

Une expérience pionnière a été menée par Gruhl [Gruhl, 1984]. Vu la ressemblance entre le principe de cette expérience et celui de l'expérience mise en place au cours de ce travail, elle est détaillée ici. L'éprouvette se présente sous la forme d'un tube creux (fig. 2.5) ("SCC-tube-tensile test"). Le milieu corrosif est placé à l'intérieur du tube. Une entaille est usinée sur la face extérieure et protégée de l'influence de l'air du laboratoire.

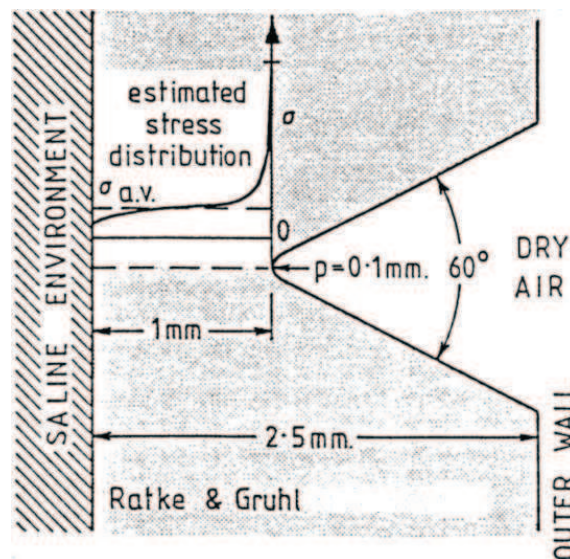


FIG. 2.5: Représentation du montage expérimental de Ratke et Gruhl ("SCC-tube-tensile test") [Gruhl, 1984].

La mise sous charge induit un gradient de contrainte qui fait diffuser l'hydrogène produit à l'interface milieu-matériau vers la pointe de la fissure. Les auteurs observent une diffusion sur un millimètre et l'amorçage d'une fissure à partir de l'entaille. La fissure est due à une fragilisation par l'hydrogène. L'aspect réversible de l'endommagement peut être montré par désorption après préchargement en hydrogène.

Il est également possible de se référer aux expériences de Scamans [Scamans et al., 1976] dans lesquelles des échantillons sont exposés à de la vapeur d'eau à 70 °C pendant trois jours puis rompus en traction, hors milieu. Un analyseur de masse est utilisé pour suivre le relâchement de l'hydrogène durant l'essai de traction et prouve que la fragilisation observée est bien liée à la présence de l'hydrogène au niveau des joints de grains.

2.1.6 Décohésion, rôle des précipités et rôles des ségrégations en FPH

Le procédé de chargement en hydrogène par exposition à la vapeur d'eau a été repris par de nombreux groupes [Scamans, 1978, Christodoulou & Flower, 1979, Malis & Chaturvedi, 1982] qui ont observé en microscopie électronique en transmission des lames issues d'échantillons préchargés. Leurs études ont montré que des bulles, contenant de l'hydrogène recombiné en dihydrogène gaz, se forment sous le faisceau d'électrons. Initialement, l'hydrogène est sous forme atomique dans les joints de grains. L'irradiation crée des lacunes qui piègent l'hydrogène et qui se recombine sous forme de bulles, préférentiellement au niveau des interfaces précipités-matrice (fig. 2.6). Des ruptures par décohésion le long des joints des grains sont parfois observées in-situ. Ces ruptures n'affectent pas uniquement les interfaces précipités - matrice. Les précipités sont présentés comme des sites préférentiels de piégeage qui ont un effet bénéfique sur la tenue mécanique en permettant l'appauvrissement des joints en hydrogène atomique. Il faut souligner que la formation des bulles est favorisée par l'irradiation et que leur formation lors d'essais de traction n'est pas certaine. Enfin, un faciès typique, issu de la fragilisation après exposition à la vapeur d'eau, présente une fragilisation intergranulaire limitée à la première facette de grain sous la surface exposée (éprouvette lisse), suivie d'un grain rompu de manière transgranulaire "fragile". Le reste de la section présente une rupture ductile [Christodoulou & Flower, 1979].

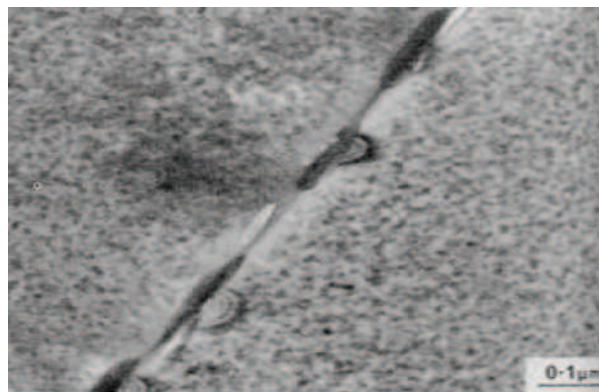


FIG. 2.6: Bulles d'hydrogène au voisinage des précipités intergranulaires sur un faciès de rupture fragile [Christodoulou & Flower, 1979].

2.1.7 Influence de l'état métallurgique sur la FPH

Le chargement de l'aluminium en hydrogène par voie électrochimique est un procédé difficile à cause du film imperméable d'alumine. Cet aspect a été bien mis en évidence par les essais

2.1. BIBLIOGRAPHIE SPÉCIFIQUE AUX ALLIAGES ALZNMG

(SET) "Straining Electrode Test" [Albrecht et al., 1982, Hardwick et al., 1983]. En imposant un potentiel cathodique à une éprouvette non chargée mécaniquement, une fragilité limitée à une zone proche de la surface est obtenue. Par contre, si l'échantillon est déformé plastiquement, à vitesse lente, pendant quelques pourcents de déformation, la production et l'entrée de l'hydrogène sont grandement facilitées. L'essai est alors interrompu, la solution vidée de la cellule et l'échantillon séché. La reprise de l'essai à l'air donne une rupture intergranulaire spectaculaire sur plusieurs millimètres, en fonction de l'état métallurgique de l'alliage [Albrecht et al., 1982].

Les conditions expérimentales pour mettre en évidence la similitude de l'influence du traitement thermique sur la sensibilité à la CSC et à la FPH sont détaillées ici. Les limites de ce travail sont également montrées pour situer le travail mené dans la présente étude. L'alliage utilisé de cette étude [Albrecht et al., 1982] est de haute pureté et de composition Al 5,6 % Zn 2,5 % Mg 1,5 % Cu (équiaxe, taille de grain 150 μm). Les traitements thermiques sont composés d'une mise en solution à 465 °C, suivi d'un durcissement de 50 h à l'ambiante et enfin :

- un maintien de 24h à 100 °C pour le traitement "Under-aged Temper" (UT)
- un maintien de 60h à 180 °C pour le traitement "highly Over-aged Temper" (OT).

Les microstructures, caractérisées en MET, sont très différentes. UT comprend, dans la matrice, une fine dispersion durcissante composée de zones G.P. cisillable et peu de précipitation intergranulaire (pas de PFZ mesurable). En ce qui concerne OT, la microstructure comprend, dans la matrice, des précipités η' (semi-cohérents) et des précipités d'équilibre η (incohérents) aux joints de grains, jusqu'à 80 nm de longueur. La PFZ a aussi une épaisseur de l'ordre de 80 nm. OT n'est pas sensible à l'hydrogène dans les conditions de test suivantes :

- (a) un chargement cathodique statique, suivi d'une traction à l'air à vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- (b) L'essai S.E.T. : traction jusqu'à 2 % à potentiel cathodique et à $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, puis à l'air à $\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

UT est sensible dans les deux conditions précédentes ((a) et (b)). Les conditions (a) donnent sur le faciès une avancée intergranulaire fragile sur un grain, suivi d'une rupture transgranulaire fragile sur un grain. Ces caractéristiques sont accentuées par le S.E.T. : lorsque la traction, sous polarisation, est effectuée à une vitesse de déformation égale à 10^{-6} s^{-1} , le faciès est intergranulaire à 25 % et transgranulaire fragile à 11 %. A $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 47 % du faciès est intergranulaire fragile et 7 % casse transgranulaire fragile. Ces résultats sont remarquables mais ne corres-

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

pondent qu'à une seule vitesse de traction, élevée ($\dot{\epsilon} = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). De plus, la comparaison entre les états UT et OT suppose qu'une quantité équivalente d'hydrogène a été produite sous polarisation cathodique et a pénétré l'échantillon, ce qui est loin d'être évident (l'émergence de précipités en surface modifie les conditions de chargement). Les auteurs attribuent la différence de sensibilité entre OT et UT à une différence de comportement plastique de la matrice.

Dans le cas UT, le glissement est localisé en bandes car les précipités sont cisailables. Cependant, dans le cas de OT, le glissement est homogène car les précipités sont contournables. Ceci influencerait sur le transport de l'hydrogène par les dislocations. L'un des arguments en faveur du transport est que la diffusion de l'hydrogène dans le réseau est trop lente pour lui permettre d'avancer avec la fissure. Cependant, les coefficients de diffusion sont mal connus (se sont, en général, des coefficients de diffusion effectifs qui sont mesurés, à cause du piégeage par les défauts cristallins), et cette affirmation devrait être revue avec les nouvelles estimations du coefficient intrinsèque.

2.1.8 Contrôle du chargement en hydrogène

Pour bien mettre en évidence la nécessité de contrôler les conditions de production et d'entrée de l'hydrogène dans un échantillon d'aluminium, quelques études sur le chargement en hydrogène sont, maintenant, détaillées.

Birnbaum, Buckley et leurs coauteurs [Birnbaum et al., 1997] ont tenté de caractériser finement l'entrée de l'hydrogène dans des échantillons d'aluminium ultra pur, mono ou polycristallins. Ils utilisent des feuilles minces, d'épaisseur environ $100 \mu\text{m}$. Trois méthodes sont testées :

- une polarisation cathodique dans un milieu à bas pH,
- une dissolution chimique à pH élevé
- et un bain à ultrasons.

Différentes durées et différents courants (à cathodique) donnent différentes quantités d'hydrogène absorbé, mesurées par un analyseur de gaz après extraction par chauffage. Le paramètre de maille est mesuré après chargement. Une étude plus systématique [Buckley & Birnbaum, 2002] montre que, sous polarisation cathodique, une couche $\text{Al}(\text{OH})_3$ se forme en surface. Il faut l'éliminer, sinon les concentrations en hydrogène sont élevées : $\text{Al}(\text{OH})_3$ se transforme en Al_2O_3 pendant le chauffage en dégageant du dihydrogène. Pour des courants compris entre $0,5 \text{ mAcm}^{-2}$ et 500 mAcm^{-2} et des temps de chargement allant de 1/2 h à 300 h, les concen-

2.1. BIBLIOGRAPHIE SPÉCIFIQUE AUX ALLIAGES ALZNMG

trations sont similaires : entre 200 et 500 ppm. Dans ces conditions, bien contrôlées, les auteurs ne mettent pas en évidence de dilatation de maille cristalline, ce qui les amène à proposer un mécanisme d'entrée de l'hydrogène où des lacunes sont produites en "surface" (i.e. à l'interface métal-couche $\text{Al}(\text{OH})_3$), suivi d'une co-diffusion lente. Le coefficient effectif est estimé à $10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à 300 K, dans ces conditions.

Un autre groupe [Gangloff, 2006] arrive à une conclusion similaire en mesurant des profils de concentrations, par SIMS, perpendiculairement au faciès de rupture (des échantillons sont prélevés à différents endroits sur une éprouvette C.T.). Les profils sont cohérents avec des coefficients de diffusion très faibles (10^{-17} , $10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) et montrent un enrichissement, difficilement quantifiable, dans le premier micron sous la surface de rupture.

D'après ces études, il est clair que le mode de chargement en hydrogène peut dramatiquement influencer la mobilité et la concentration de l'hydrogène, donc une éventuelle fragilisation. Il est intéressant de rappeler que sur les 7xxx, l'étude d'Albrecht [Albrecht et al., 1982] montre une fragilisation limitée aux 50, 100 premiers microns sous la surface pour un chargement cathodique statique. Ce serait cohérent avec une diffusion lente de l'hydrogène. C'est seulement lors du SET qu'une fragilisation sur plusieurs millimètres est obtenue. Elle est attribuée à du transport par les dislocations, mais elle pourrait aussi être liée au chargement : l'émergence du glissement en surface est différente entre UT et OT.

2.1.9 Cristallographie de la rupture transgranulaire : influence de l'hydrogène

Enfin, une dernière information concernant l'influence de l'hydrogène sur la cristallographie de la rupture est rapportée. Un résultat obtenu en fatigue, qui peut être utile pour réfléchir au mécanisme de rupture transgranulaire en traction. Des mesures locales d'orientation de facettes sur des faciès de rupture de fatigue obtenues en EBSD [Slavik & Gangloff, 1996, Ro et al., 2005, Gangloff, 2006] montrent que sous ultra-vide, les facettes sont principalement orientées parallèlement à $\{111\}$ (mais pas exactement), alors qu'en milieu humide, toutes les orientations sont possibles, préférentiellement perpendiculaire à l'axe de traction. Ceci remet en question les modèles de rupture transgranulaires qui proposent des orientations simples.

2.1.10 Bilan

A l'issue de l'étude bibliographique, on retient **l'influence de la microstructure** des alliages de la série 7xxx sur la sensibilité **à la corrosion sous contrainte**. Après la mise en solution offrant une immunité contre la CSC, l'alliage montre un maximum de sensibilité quand il est sous-vieillit (UT). Un vieillissement au delà du pic de dureté (OT) offre une bonne résistance à la CSC. Le traitement au pic (PT) "Peakaged Temper" représente un état intermédiaire sur l'échelle de la sensibilité à la CSC (cf. fig. 2.3). Le rôle du traitement thermique s'interprète difficilement car il joue sur :

- les précipités intergranulaires, dont la taille et la densité varient en fonction du traitement thermique ;
- la taille de la PFZ et le glissement localisé dedans ;
- les précipités intragranulaires et leur influence sur le glissement ;
- les ségrégations des éléments d'alliage aux joints de grains et leur influence sur le piégeage de l'hydrogène.

Les différences de potentiels électrochimiques induites par les hétérogénéités de la microstructure sont, également, responsables de la dissolution anodique aux voisinage des joints de grains. Au cours des essais de corrosion sous contrainte, la dissolution anodique provoque une avancée de fissure, mais elle assure aussi la production de l'hydrogène qui diffuse dans le matériau. Les essais de chargement en hydrogène par exposition à la vapeur d'eau montrent que l'hydrogène est préférentiellement piégé par les précipités intergranulaires au joints des grains. L'hydrogène piégé réduit l'énergie de cohésion des interfaces et favorise la fragilisation intergranulaire. Dans ces conditions, elle est limitée aux premiers grains sur la surface.

Les essais de SET, réalisés dans différents cas de traitement thermique, montrent un effet de la microstructure sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène. Il est similaire à ce qui a été observé en corrosion sous contrainte. Les traitements thermiques peuvent être classés dans l'ordre de résistance à la FPH : $OT \ll UT$. L'explication avancée pour ce classement est attribué à la plasticité. Le traitement UT permet une déformation en bande grâce aux précipités cisailables alors que le OT est responsable de la formation de précipités contournables qui mènent à une déformation homogène.

Les problèmes de la corrosion sous contrainte et de la fragilisation par l'hydrogène sont pluridisciplinaires, faisant intervenir des interactions entre plusieurs phénomènes et mécanismes.

Malgré l'importance de ces essais et la pertinence des résultats qui en découlent, deux problèmes principaux sont à clarifier.

- L'effet de la microstructure sur la fragilisation par l'hydrogène demeure un sujet à discuter. En effet, la comparaison de différentes microstructures est complexe à cause de la difficulté à contrôler l'effet du traitement thermique sur les **différents paramètres microstructuraux**, indépendamment les uns des autres. De plus, le chargement électrochimique des échantillons est sensible à la précipitation en surface et à l'influence de l'émergence du glissement (qui est différent entre les états UT et AT), d'où la difficulté à **contrôler la quantité d'hydrogène produite** par la dissolution.
- L'influence de la **vitesse de chargement mécanique** sur la fragilisation par l'hydrogène n'a pas été étudié systématiquement. Le temps laissé à la diffusion est faible à une vitesse $\dot{\epsilon}_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, dans le cas des essais SET. L'étude de l'effet de la vitesse de déformation était limitée au cas de la CSC et peut être différent dans le cas de la FPH.

2.1.11 Positionnement de l'étude expérimentale

L'objectif de ce travail expérimental est d'étudier l'influence de la microstructure sur la FPH seule. Pour ce faire, les études de la FPH précédentes sont reprises en tenant compte des deux problèmes discutés.

L'alliage choisi est un alliage de la série 7xxx avec une **basse teneur en cuivre** caractérisé par sa sensibilité élevée à la CSC. Dans le cas où la CSC et la FPH sont sensibles aux mêmes paramètres, cet alliage est plus sensible à la FPH que d'autres alliages ayant une teneur en cuivre différente.

Pour étudier **la fragilisation par l'hydrogène seule (sans dissolution)**, l'essai de Gruhl [Gruhl, 1984] est reprise (c.f. figure 2.5). Ce procédé consiste à entailler les éprouvettes au niveau de la face opposée à celle du chargement en hydrogène. Les faciès de rupture ont montré une propagation de fissure intergranulaire depuis l'entaille, ce qui prouve que l'endommagement par le procédé de chargement en hydrogène est évité (l'hydrogène diffuse à travers la section).

L'étude de l'effet de la microstructure sur la fragilisation par l'hydrogène a demandé l'élaboration de **microstructures modèles** permettant de faire varier la précipitation intragranulaire (T4, sous-vieilli et T6, au pic) et des traitements bis où la précipitation intergranulaire est mo-

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

difiée (en conservant les précipités intragranulaires).

Dans le but d'**éviter la dissolution** lors du chargement électrochimique en hydrogène et obtenir des **concentrations en hydrogène mobile comparables** entre les différents traitements thermiques modèles, un dépôt de nickel sur les éprouvettes est utilisé.

Enfin, **l'effet de la vitesse de déformation** sur la fragilisation par l'hydrogène est étudié en faisant varier ce paramètre dans un intervalle de $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ à $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. L'impact de la vitesse de déformation a été étudié dans le cas de la corrosion sous contrainte. Dans ce cas, la vitesse de fissuration est principalement gouvernée par la dissolution électrochimique, la formation et la rupture successives du film d'oxide, mécanismes empêchés par le procédé de nickelage utilisé par la présente étude qui s'intéresse à la fragilisation seule.

2.2 Matériau d'étude

2.2.1 Composition chimique

Le matériau étudié est un alliage industriel d'aluminium, zinc, magnésium (Al-Zn-Mg(-Cu)) à basse teneur en cuivre ($\text{Cu} < 1 \%$, [Holroyd, 1990]). Cet alliage à durcissement structural est répertorié dans la série AA7108. La teneur en pourcentage massique des différents éléments d'alliage de ce métal est récapitulée dans le tableau 2.1.

AA7108			
Element d'addition	Zn	Mg	Cu
Composition (% wt)	5,0	1,2	0,16

TAB. 2.1: Composition chimique nominale de l'alliage d'Aluminium AA7108.

2.2.2 Microstructure

La microstructure est l'un des éléments importants qui déterminent le niveau de sensibilité du matériau à la corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène. Plusieurs études montrent l'importance du rôle des précipités. Les échantillons sont prélevés à partir d'une tôle d'aluminium laminée donnant lieu à des grains allongés. Une déformation à 30 % est par la suite appliquée suivie d'un traitement thermique d'une heure à 450 °C pour avoir des grains équiaxes dont la taille moyenne est d'environ 90 μm (fig. 2.7).

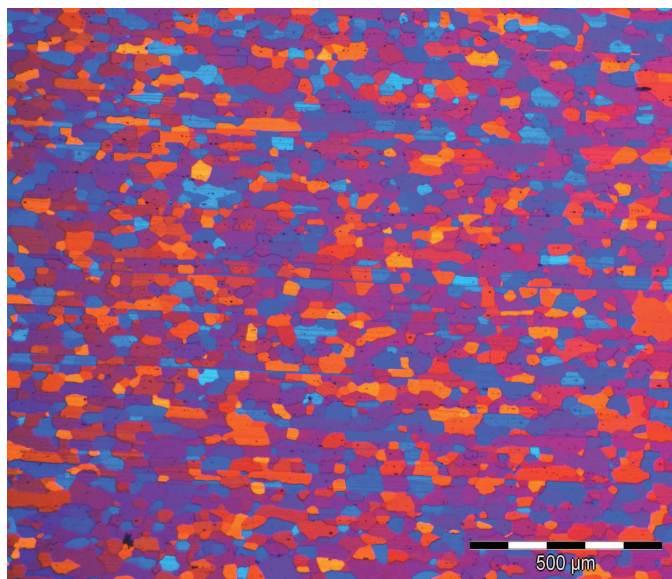


FIG. 2.7: Observation microscopique de la texture morphologique des tôles montrant des grains équiaxes.

Le traitement thermique est le principal facteur gouvernant la précipitation. En partant de la solution solide sursaturée, la séquence de précipitation des alliages de cette série dépend, également, des teneurs en éléments d'alliage. D'après les références [Lacom et al., 1980, Zahra et al., 1981, Lacom et al., 1982, Löffler et al., 1983] citées par M. NICOLAS dans ces travaux de thèse [Nicols, 2002] ainsi que dans plusieurs autres travaux qui se sont intéressés par ce sujet [Hardwick et al., 1983, Zielinski et al., 1995, Liu et al., 2008], quand la teneur en zinc est supérieure à celle en magnésium, la séquence de précipitation met en oeuvre des phases stables η (MgZn_2) et de phases métastables η' est la suivante :

$$\text{SSS} \longrightarrow \text{Zones GP (20-150 } ^\circ\text{C)} \longrightarrow \eta' (100-170 ^\circ\text{C)} \longrightarrow \eta (150-300 ^\circ\text{C}). \quad (2.2)$$

Au cours de cette étude, la microstructure n'est pas caractérisée en MET. Les observations au MEB-FEG des faciès de rupture intergranulaire qui seront faites après les essais de fragilisation par l'hydrogène seront comparées à la bibliographie (fig. 2.8).

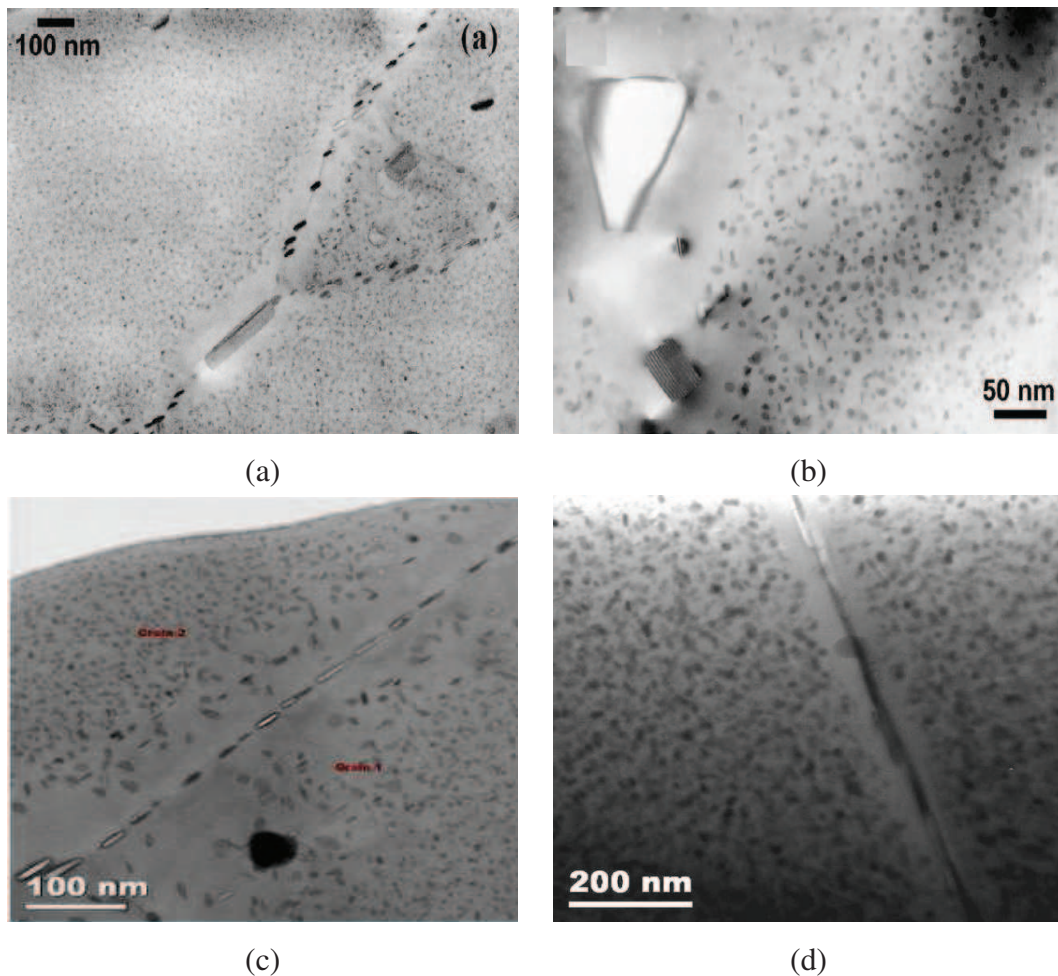


FIG. 2.8: Micrographies MET montrant : des précipités intergranulaires et la PFZ le long des joints (a) et une PFZ nanométrique autour des précipités intragranulaires(b) d'un alliage Al-4,5 % Zn-1 % Mg à l'état T6 [Deschamps et al., 2009]. (c) [Westermann et al., 2009] et (d) [Chen et al., 2009] montrent des précipités intergranulaires, des précipités intragranulaires et une PFZ nanométrique dans l'alliage 7108 - T6.

2.2.3 Comportement mécanique

Des éprouvettes de section carrée ($4 \times 4 \text{ mm}^2$) usinées dans les tôles laminées subissent un traitement thermique. Par la suite, des essais de traction à l'air sont effectués dans le but d'identifier les propriétés mécaniques de l'alliage (fig. 2.9). Ces essais montrent une déformation à rupture de $\sim 11 \%$ dans le cas du T6 et $\sim 20 \%$ pour le traitement T4. La limite élastique correspondant à ces traitement est, respectivement, de 320 MPa et 230 MPa. La contrainte limite à la rupture du matériau est de $\sim 340 \text{ MPa}$. L'aluminium a un module de Young valant $\sim 70 \text{ GPa}$ et un coefficient de Poisson de 0,33.

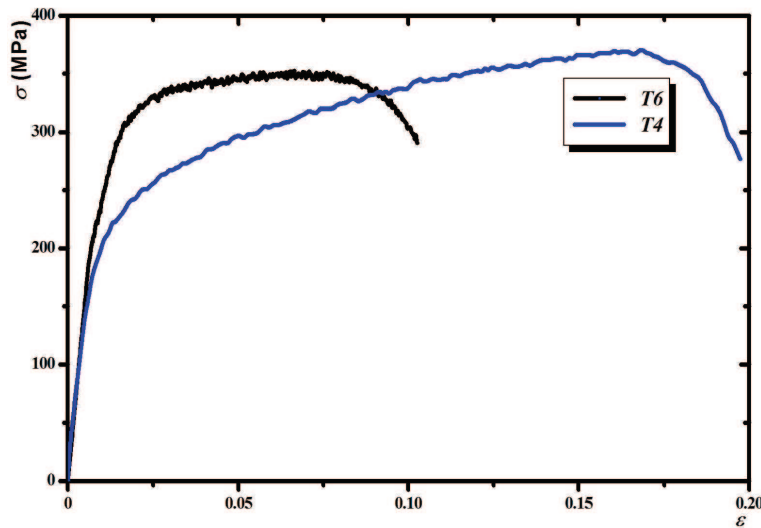


FIG. 2.9: Courbe de traction à l'air montrant les propriétés mécaniques du matériau AA7108 dans le cas des traitements thermiques T4 et T6.

2.2.4 Sensibilité à la corrosion sous contrainte

Des essais de corrosion sous contrainte sont réalisés sur des éprouvettes lisses de section carrée afin de tester la sensibilité à la corrosion sous contrainte de cet alliage. Après traitement thermique T4 (400 °C durant 1h suivit d'un vieillissement à l'ambiante), les surfaces des échantillons sont polies miroir à la pâte diamant. L'essai de corrosion sous contrainte se fait en traction lente à une vitesse de déformation égale à 10^{-6}s^{-1} .

La courbe de traction (fig. 2.10) issue de l'essai de CSC montre une réduction de la déformation à la rupture d'un facteur cinq, comparée à la courbe de traction à l'air. Les observations du fût de l'éprouvette au microscope optique (fig. 2.11) montrent une rupture intergranulaire. Les fûts de l'éprouvette proches de la zone de rupture montrent un grand nombre de fissures secondaires. Ces fissures tranchent l'éprouvette en suivant des joints de grains et en partant de l'extérieur de la section de l'éprouvette vers l'intérieur. Au vu de l'état avancé de corrosion du voisinage des fissures en dehors de faciès de rupture, il semble raisonnable de supposer que les fissures secondaires se sont amorcées dans un même intervalle de temps avant que la fissure principale n'ait eu le dessus. Ces fissures ont tendance à se ramifier ou à se croiser formant des réseaux. Dans d'autre cas se forment des mono-fissures.

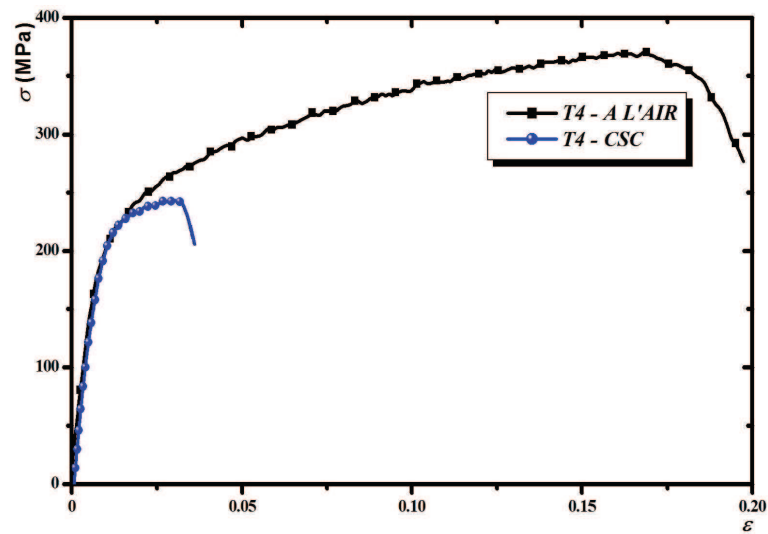


FIG. 2.10: Courbe de traction d'une éprouvette lisse de l'alliage 7108 ayant subi un essai de CSC à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{s}^{-1}$ comparé à celle du matériau sans hydrogène montrant l'effet de la corrosion sous contrainte sur la tenue du matériau.

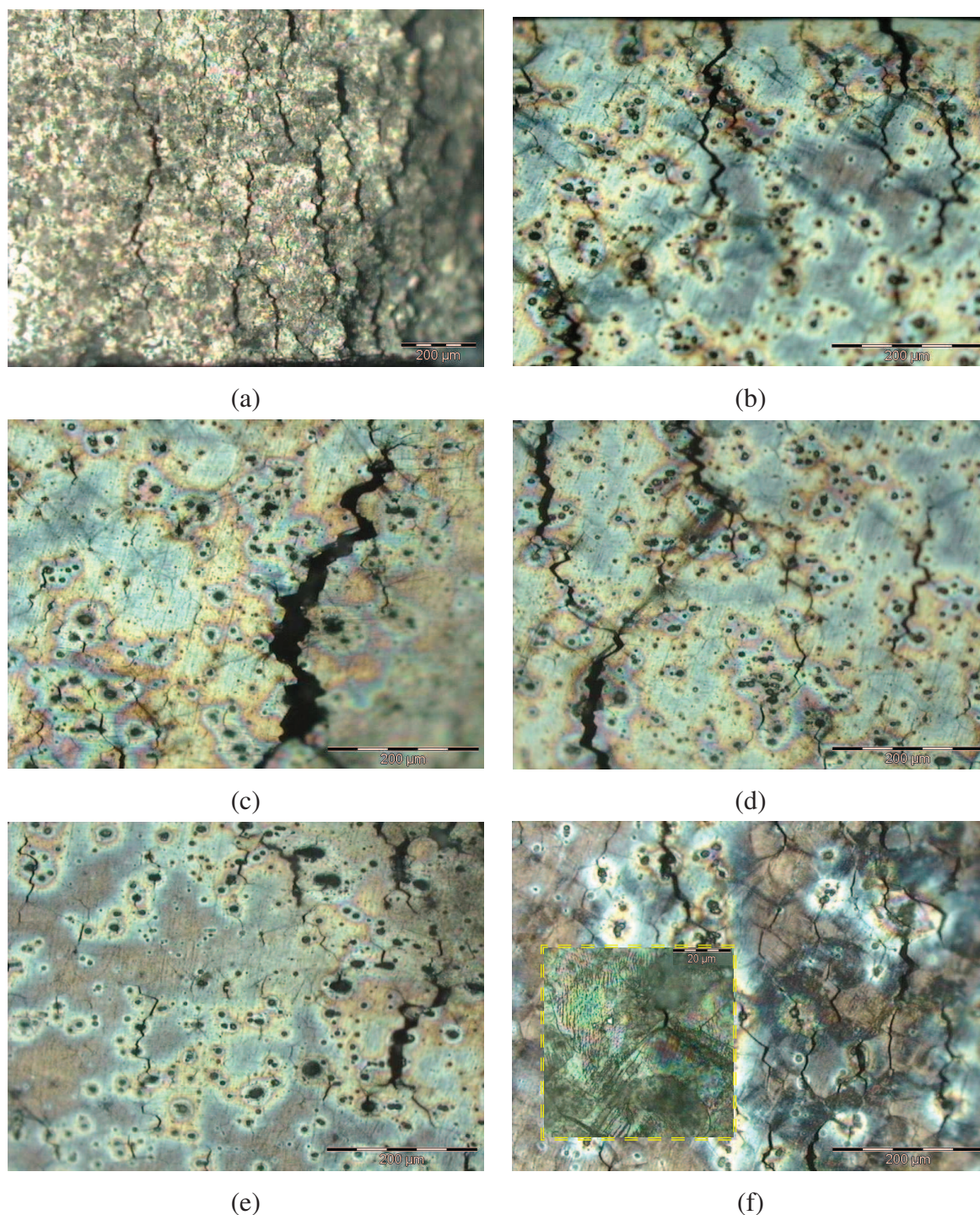


FIG. 2.11: Micrographies optiques d'une éprouvette après essai de corrosion sous contrainte montrant une rupture intergranulaire. Fût de l'éprouvette au niveau de la section de rupture (a). Chemins de propagation de fissures secondaires (b). Fissure secondaire isolée(c). Réseau de fissures secondaires (d). Réduction de la taille (profondeur et ouverture) et de la densité des fissures en s'éloignant de la zone de rupture (e). Bandes de glissement apparaissant sur des des grains, faisant preuve de la déformation plastique (f).

2.3 Préparation des éprouvettes pour la fragilisation par l'hydrogène

2.3.1 Prélèvement des éprouvettes

Des bandes de tôles sont coupées dans la direction du laminage (D_L) puis usinées. Par la suite, ces bandes sont tronçonnées pour obtenir des éprouvettes minces dont l'axe principal est parallèle à la direction du laminage. La section à la partie utile de l'éprouvette fait, en moyenne, 2×1 mm. La figure 2.12 explique le procédé d'obtention des éprouvettes. Suite à un polissage mécanique grossier, un traitement de mise en solution solide est appliqué après l'usinage des éprouvettes. La température de mise en solution de cette série varie entre 350 et 500 °C [Scamans, 1978, Christodoulou & Flower, 1979, Albrecht et al., 1982, Malis & Chaturvedi, 1982, Dumont et al., 2005, Deschamps et al., 2009, Marlaud et al., 2010]. Nous appliquons un maintien pendant une durée de 1h à 450 °C qui sert à dissoudre les précipités et effacer l'historique d'usinage, particulièrement l'écrouissage. Ce traitement assure, également, l'homogénéité microstructurale des échantillons et donne un même point de départ pour toutes les éprouvettes. Cette remise en solution est suivie d'une trempe à l'eau.

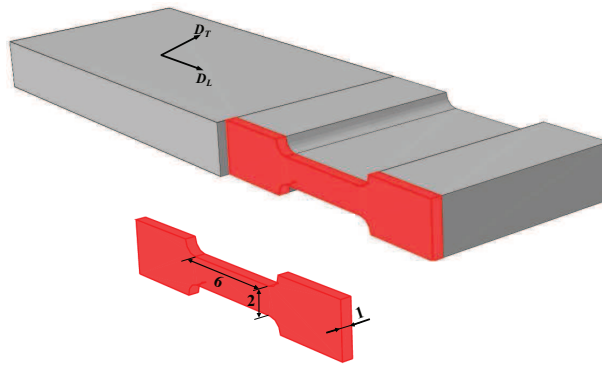


FIG. 2.12: Prélèvement et dimensions (en mm) des échantillons. Éprouvettes minces à partir de tôle laminée et recristallisée.

2.3.2 Dépôt électrochimique d'une couche de nickel sur l'aluminium

Le principe de base du nickelage consiste à réduire des ions nickel présents dans une solution, en nickel métallique [Ali et al., 2001, Benaben & Durut, 2002, Molina et al., 2004, Yang et al., 2006]. Pour nickeler de l'aluminium, contrairement à d'autres métaux, des difficultés, provenant essentiellement de l'oxydation rapide du métal à son contact avec l'air, se posent.

2.3. PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES POUR LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

Dans ce cas, le revêtement du nickel est déposé sur la couche d'alumine. Pour éliminer la couche d'alumine, le nickelage de l'aluminium diffère de ceux des autres métaux et compte plusieurs opérations. Le diagramme de la figure 2.13 synthétise les étapes du procédé de nickelage spécifiques à l'aluminium. Les détails sont reportés en annexe A.

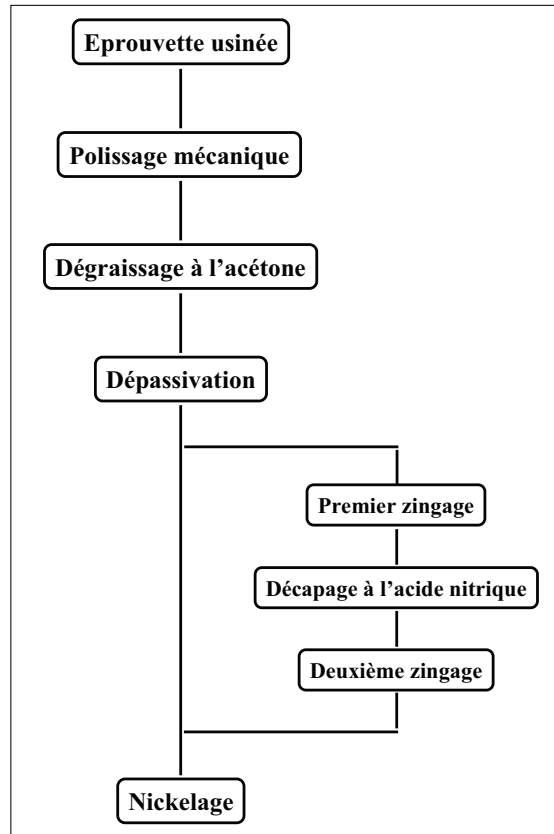


FIG. 2.13: Procédé de Dépôt de nickel sur l'aluminium.

Lors de la recherche des conditions pour obtenir le meilleur dépôt, les échantillons, une fois sortis du bain de nickelage, ont été soit :

- observés en microscopie optique après coupe transverse (pour vérifier l'épaisseur de la couche, son adhérence et détecter d'éventuels défauts : porosités, fissures...),
- polies en surface, puis pliés pour tester la fragilité du dépôt. Enfin, même une fois les conditions optimales trouvées, la qualité du dépôt reste variable et il faut sélectionner les éprouvettes présentant le meilleur aspect.

Voici le détail du cheminement qui a amené au protocole jugé "optimal". Directement après l'opération de nickelage, des observations optiques montrent l'apparition de cloques et de pi-

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

qûres sur la couche de nickel. Les piqûres sont souvent superficielles (non débouchantes sur l'aluminium) et sont éliminées par un simple polissage. Les cloques, elles, sont parfois déjà fissurées. Pendant le polissage, elles cèdent et mettent à nu l'aluminium car la couche est fragile, comme le montre les nombreuses fissures apparues suite au pliage de l'éprouvette.

Le dépôt génère des défauts ponctuels et de l'hydrogène qui sont peut-être à l'origine de la mauvaise tenue mécanique des joints de grains. Pour cette raison, la décision de recuire cette couche a été prise. D'abord, un traitement correspondant à une mise en solution durant heure à (450 °C) est fait. Suite à ce traitement, les cloques n'apparaissent plus et les joints de grains ne sont plus fragiles. Néanmoins, les coupes des éprouvettes vues au microscope et analysées au micro-sonde X montrent la formation d'une couche intermétallique Al-Ni (fig. 2.14).

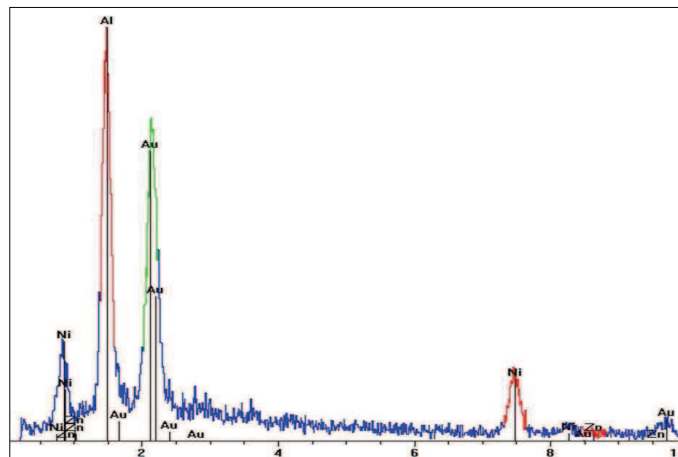


FIG. 2.14: Spectre de micro-analyse X au MEB-FEG : composition de la couche intermédiaire entre le dépôt et l'éprouvette suite au traitement thermique d'une heure à 450 °C montrant Interface intermétallique (Al-Ni) et des pics (Au) provenant de la métallisation des échantillons avec un dépôt d'or.

Cette couche intermédiaire est fragile (fig. 2.15(e)), qui a été obtenue après déformation de l'éprouvette. Le moment de l'apparition de ces fissures n'est pas clair : pendant la déformation ou lors du traitement thermique. Dans ce dernier cas, elles pourraient constituer des pièges pour l'hydrogène et rendre le chargement en hydrogène inefficace. Dans les deux cas, multiplier les interfaces favorise le piégeage et augmente le risque de formation de cloques.

Un maintien à une température relativement basse (140 °C pendant 8 h) évite la formation de cloques et ne mène pas à l'apparition de couche intermédiaire intermétallique. Cependant, le dépôt de nickel est encore fragile (fig. 2.15(f)), montrant la surface suite au pliage de l'éprouvette).

2.3. PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES POUR LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

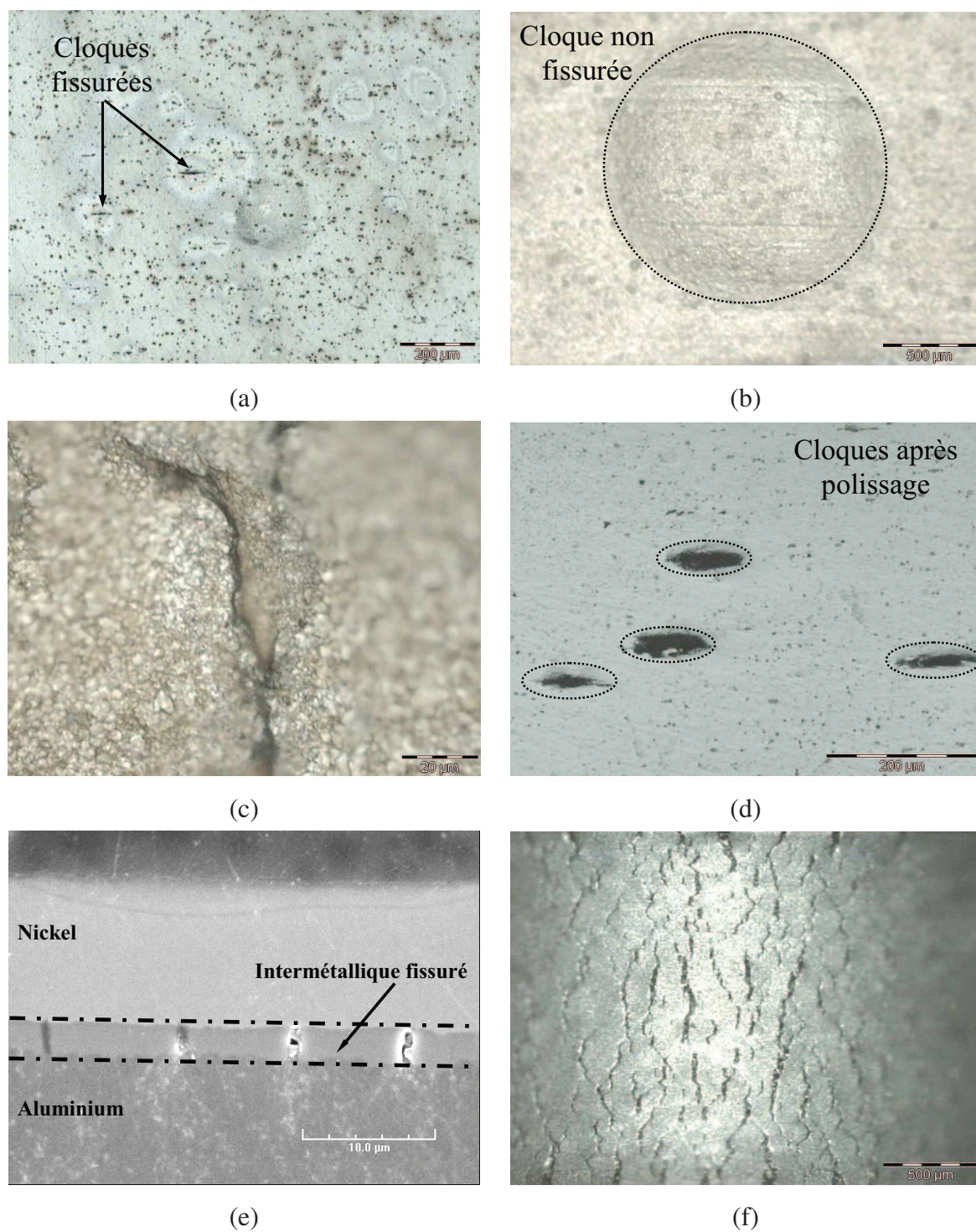


FIG. 2.15: Dépôt de nickel sur l'aluminium. Apparition de cloques et de piqûres après nickelage sans traitement thermique(a). Les cloques sont soit déjà fissurées ((a) et (c)), soit non fissurées (b). Après polissage, elles finissent par fissurer et débouchent sur l'aluminium (d). Formation de couche fissurée d'intermétallique d'Al-Ni suite au traitement de mise en solution(e). Fissuration du dépôt suite au pliage (f).

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

Enfin, une température, intermédiaire $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (au dessus de la température d'apparition des zones G.P.) est testée pour différentes durée entre 10 et 60 minutes. Le traitement à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 60 minutes, donne le meilleur résultat. Les micrographies de la figure 2.16 montrent la qualité optimale du dépôt de nickel dû au protocole élaboré.

- La couche ne présente pas de piqûres (fig. 2.16 (a)).
- Le dépôt de nickel ne montre pas une fragilité lors du pliage de l'éprouvette (fig. 2.16 (b)).
- Il n'y a pas de couche intermétallique (fig. 2.16 (c)).
- Le dépôt de nickel est adhérent jusqu'à rupture (en traction) et ductile (fig. 2.16 (d)).

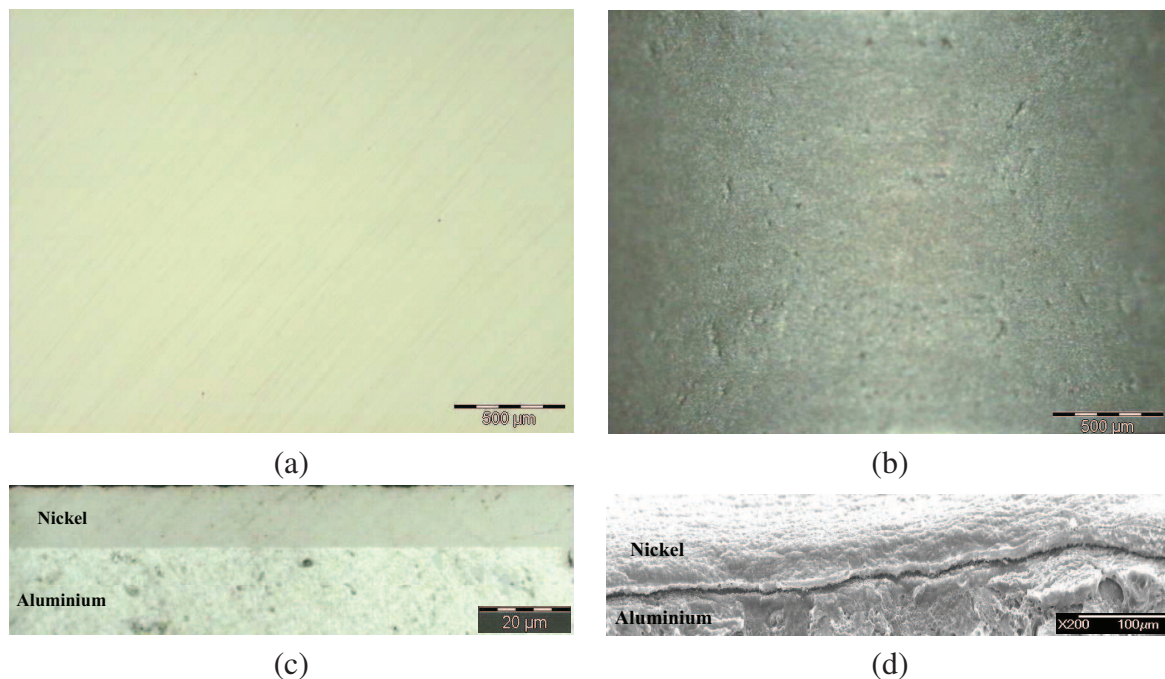


FIG. 2.16: Dépôt de nickel sur l'aluminium sans défauts traité à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une heure. Surface polie nette de défauts (piqûres) (a). Epreuve pliée non fissurée (b). Absence de couche d'intermétallique sur la coupe de l'éprouvette entre le nickel et l'aluminium (c). Couche de nickel ductile à la rupture (d).

2.3.3 Elaboration de microstructures modèles : traitements thermiques

Après dépôt, plusieurs traitements thermiques sont appliqués. Préalablement, le pic de dureté a été localisé en suivant, pour des temps de maintien longs, l'évolution de la dureté Vickers.

2.3. PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES POUR LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

Traitement T6 : mise en solution à 400 °C durant une heure, trempe à l'eau, maintien de deux heures à l'ambiante, un revenu de six heures à 100 °C puis une rampe de chauffage (20 h⁻¹) pendant deux heures. Enfin, la température est maintenue à 140 °C jusqu'au pic de dureté ayant lieu après 16h à cette température.

Traitement T4 : mise en solution pendant une heure à 400 °C, trempe à l'eau puis vieillissement à l'ambiante durant six jours.

Deux variantes T6-bis et T4-bis sont aussi utilisées. Elles sont obtenues à partir de T6 et T4 en ajoutant un maintien de 30 minutes à 300 °C après la mise en solution. Ce maintien simule, en l'exagérant, l'effet d'une trempe lente. Le but de cette opération est de **modifier la précipitation intergranulaire, sans modifier la précipitation intragranulaire** et par conséquent la plasticité du matériau. Une précipitation intragranulaire comparable entre les traitements de base (T) et les traitements modifiés (T-bis) facilite l'interprétation des résultats. Les courbes de la figure 2.17 résument les détails des traitements thermiques.

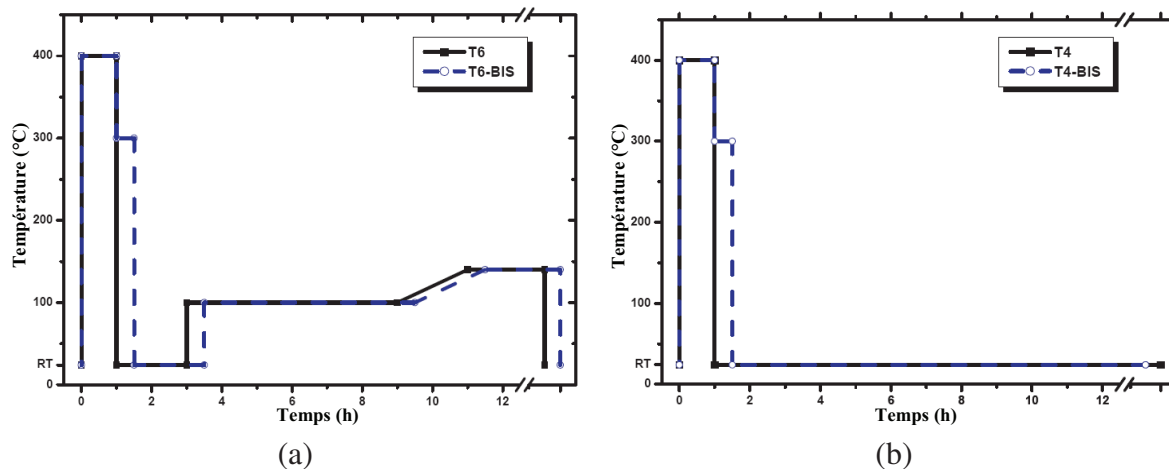


FIG. 2.17: Représentation schématique des traitements thermiques T6 et T6-bis (a), T4 et T4-bis (b).

Les propriétés mécaniques de l'alliage, après traitements thermiques, sont caractérisées par des essais de traction à l'air à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. La figure 2.18 montre que les traitements T et T-bis sont quasiment similaires, ce qui était déjà indiqué par une évolution comparable des duretés Vickers. Pour T4, la limite d'élasticité (R_e) se situe aux environs de 200 MPa. L'alliage durcit fortement jusqu'à environ 350 MPa. L'allongement à rupture est de l'ordre de 20 %. T6 est plus dur. La limite d'élasticité est d'environ 300 MPa, le durcissement est moins fort et l'allongement à rupture est réduit à environ 11 %.

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

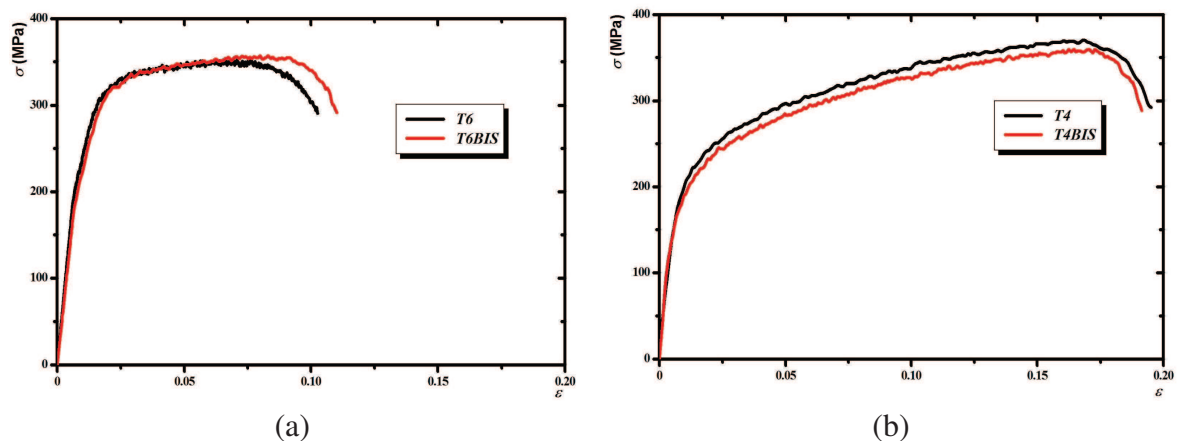


FIG. 2.18: Courbes de traction de l'alliage AA7108. Cas des traitements thermiques T6 et T6-bis (a), T4 et T4-bis (b).

2.3.4 Chargement en hydrogène

Après traitement thermique, l'état de surface des éprouvettes, préalablement polies, peut être altéré (oxydation à haute température ou au cours des trempes). Une inspection et une rectification de l'état de surface sont nécessaires. Sur la surface, polie miroir, une couche isolante de vernis est déposée de manière à ne laisser qu'une fenêtre d'environ (4 mm^2) non couverte sur la zone de l'éprouvette qui sera immergée dans la solution de chargement. Cette fenêtre ne doit contenir aucun défaut de surface (aucune imperfection de la couche de nickel).

L'hydrogénation des échantillons est assurée par un maintien potentiostatique cathodique dans une cellule contenant une solution de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à température ambiante et à potentiel cathodique imposé $E_c = -800 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$. Le potentiel est choisi pour avoir un taux de recouvrement des sites d'adsorption supérieur à 90 % d'après le modèle thermodynamique présenté par El Alami [Alami et al., 2006, Alami et al., 2007]. Le chargement en hydrogène des échantillons est fixé à 48 h pour tous les échantillons. La durée de chargement est limitée par l'apparition éventuelle de défauts de surface. En effet, au cours de l'opération d'hydrogénation du métal, la couche de nickel peut présenter des cloques pour des temps longs, malgré l'optimisation des conditions de dépôt. Le suivi du courant pendant cette opération, ainsi que le contrôle visuel de la surface, permettent de s'assurer du bon déroulement du chargement. A la fin de cet essai, une éprouvette chargée en hydrogène est obtenue tout en évitant la dissolution de l'aluminium. Les éprouvettes altérées aux cours de cette opération sont rejetées.

Les dimensions des éprouvettes sont choisies de manière à permettre la diffusion de l'hy-

2.3. PRÉPARATION DES ÉPROUVETTES POUR LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE

hydrogène dans toute la section. En vertu de la loi de diffusion ($D \propto l^2/t$), pour un coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène $D = 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à l'ambiante [Young & Scully, 1998] et pour une longueur de 1 millimètre, une durée de $10^5 \text{ s} \approx 28 \text{ h}$ est suffisante pour le chargement. Le même temps et les mêmes conditions de chargement sont imposés à toutes les éprouvettes à fin de pouvoir comparer les différents résultats.

Le calcul de la profondeur d'avancée du front de diffusion est seulement indicatif. En effet, la diffusion de l'hydrogène, d'abord adsorbé à la surface du nickel, passe par plusieurs étapes. Il faut diffuser dans les $30 \mu\text{m}$ de nickel nanocristallin, passer l'interface nickel-aluminium, puis diffuser dans l'échantillon. Là, il existe différents pièges microstructuraux : joints de grain, précipités intragranulaires et intergranulaires et les concentrations de contraintes locales comme les empilements ou les dislocations isolées. Il y a donc une grande gamme de coefficients de diffusion effectifs, allant de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (court-circuits de diffusion) jusqu'à $10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (co-diffusion lacune-hydrogène supposée). Cependant, il sera montré que l'hydrogène a le temps de traverser toute la section de l'échantillon dans les conditions de de cette étude.

2.3.5 Chargement mécanique

Les éprouvettes subissent, immédiatement après leur chargement en hydrogène, des essais mécaniques de traction à l'air, à température ambiante. Au cours des essais de mise au point, des fissures intergranulaires fragiles sont systématiquement observées à partir de piqûres, y compris quand celles-ci se situaient dans les têtes, sur la face opposée à la face de chargement. A titre de rappel, ces éprouvettes ont subi un traitement thermique à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ qui élimine toute trace de fragilité liée au dépôt de nickel. De même, la surface sans le verni isolant est contrôlée après le séjour dans le bain de H_2SO_4 pour chargement cathodique. Il ne s'agit donc pas de piqûres créées lors du chargement. Cette fissuration est attribuée à une grande mobilité de l'hydrogène introduit durant le chargement et à une diffusion dans le champs de contrainte des piqûres qui amène à une localisation de l'hydrogène en pointe de ces défauts. Ceci est loin d'être évident en pensant aux piègeages microstructuraux que l'hydrogène rencontre lors d'une diffusion sur plusieurs millimètres. Il est possible de penser que ces pièges sont saturés, après 48 h de chargement et qu'il reste de l'hydrogène mobile dans le réseau en quantité suffisante pour favoriser la rupture là où il y a concentration de contrainte. Enfin, il est notable que ces pièges ne sont pas significativement réversibles à l'ambiante puisqu'une fragilité intergranulaire est conservée, même après stockage à l'ambiante de plusieurs semaines.

Pour s'affranchir de ce problème de fissuration localisée aux niveau des défauts, une entaille

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

fine ($100\ \mu\text{m}$ de profondeur et de $50\ \mu\text{m}$ de rayon) est pratiquée au milieu de l'éprouvette **sur la face opposée à la face de chargement en hydrogène**. Dans tous les essais réalisés par la suite, une fissure propage à partir de cette entaille et non pas à partir de la couche de nickel. Ceci est en accord avec les résultats remarquables de Gruhl [Gruhl, 1984] qui a montré que l'hydrogène produit lors de la corrosion sous contrainte d'une surface d'un alliage AA7xxx peut diffuser à travers toute la section de l'échantillon (soit sur plus d'un millimètre) et entraîner l'avancée d'une fissure à la pointe d'une entaille protégée de toute corrosion.

2.3.6 Bilan

En résumé, avec le revêtement de nickel et la micro-entaille, un essai qui garantit une propagation de fissure liée à l'hydrogène seul est mis en place. Il s'agit d'un essai de traction à vitesse de déformation initiale imposée. En cas de propagation, la vitesse de déformation à la pointe de la fissure augmente continûment en cours d'essai, ce qui engendre des changements de mécanismes de rupture, comme il sera montré par la suite. L'influence de la vitesse de déformation sur la fragilisation par l'hydrogène et la corrosion sous contrainte a été étudiée sur des alliages d'aluminium et d'autres alliages métalliques [Scamans et al., 1976, Holroyd & Hardie, 1981, Krom et al., 1999b, Chêne & Brass, 2004]. Cet effet, qui provient sans doute d'un jeu complexe entre la diffusion de l'hydrogène et la dynamique des dislocations en pointe de l'entaille, ne peut pas être ignoré. Pour cette raison, cinq vitesses de déformation ($5 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$, $10^{-6}\ \text{s}^{-1}$, $10^{-5}\ \text{s}^{-1}$, $10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, $5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$) et quatre traitements thermiques sont considérés, soit une grille de vingt conditions expérimentales. La vitesse la plus basse donne une durée d'essai de 24 h (il y a fissuration) du même ordre de grandeur que le temps de chargement en hydrogène. Ayant constaté une grande sensibilité à l'hydrogène de tous les traitements thermiques dans ces conditions, il n'est pas apparu nécessaire de considérer des vitesses plus basses. La question de la désorption en cours d'essai n'apparaît pas limitante puisqu'il est constaté que la fragilité est maintenue lors d'un séjour long à l'ambiante. Néanmoins, la prise en compte de la désorption par les faces de l'échantillon, en compétition avec la diffusion vers la pointe de la fissure, compliquerait l'analyse numérique (Chap. 4). Les vitesses de déformation sont supérieures à $5 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$. Une vitesse de $5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ donne une rupture 100 % ductiles. Il n'est donc pas nécessaire d'aller à des vitesses plus élevées.

Les résultats de ces essais sont maintenant présentés.

2.4 Résultats des essais de traction sur éprouvettes préchargées en hydrogène

La présentation des résultats de la campagne d'essais est organisée en trois parties. Tout d'abord, la sensibilité de l'alliage dans ses différents états métallurgiques, en fonction de la vitesse de déformation, est montrée au moyen de faisceaux de courbes de traction. Les faciès de rupture typiques, observés au MEB à faible agrandissement, donnent un aperçu des mécanismes impliqués et de l'étendue de la zone affectée par chacun d'entre eux. Ensuite, les faciès intergranulaires fragiles sont utilisés pour caractériser la précipitation intergranulaire des quatre traitements thermiques. Enfin, chaque mécanisme de rupture est étudié, à partir d'observations fines, en insistant sur l'influence de la précipitation intergranulaire et sur la transition entre rupture intergranulaire fragile et transgranulaire.

2.4.1 Sensibilité à l'hydrogène

Les courbes de traction à l'air (fig. 2.19) montrent, en plus de l'influence du traitement thermique, un effet de la vitesse de déformation sur le comportement de l'alliage. En effet, une importante réduction de l'allongement à rupture est notée pour les faibles vitesses macroscopiques. Cette réduction concerne tous les traitements thermiques. La déformation totale à rupture est réduite d'un facteur cinq dans le cas de T4 entre la vitesse maximale ($5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) et la vitesse minimale ($5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) et passe de $\sim 20 \%$ à $\sim 4 \%$. Dans le cas de T6, elle est réduite d'un facteur trois entre les vitesses limites, maximale ($\sim 11 \%$) et minimale ($\sim 3 \%$). Le traitement T-bis améliore la résistance de l'alliage, surtout dans le cas de T4.

L'amorçage a toujours lieu à partir de l'entaille. Il y a donc une seule fissure "principale" qui amène à la rupture. De plus, cet amorçage a lieu sur la face opposée à la face de chargement en hydrogène. La figure 2.20 montre un faciès typique dans le cas de T4-bis à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$: amorçage sur l'entaille, propagation intergranulaire sur quelques centaines de microns, changement progressif de mécanisme de rupture avec l'apparition de zones ductiles ou transgranulaires de plus en plus nombreuses. Enfin, l'éprouvette rompt en "sifflet" ce qui est normal dans le cas des alliages d'aluminium car la rupture ductile a souvent lieu après la formation d'une bande de déformation intense, macroscopique, en biseau par rapport à l'axe de traction.

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

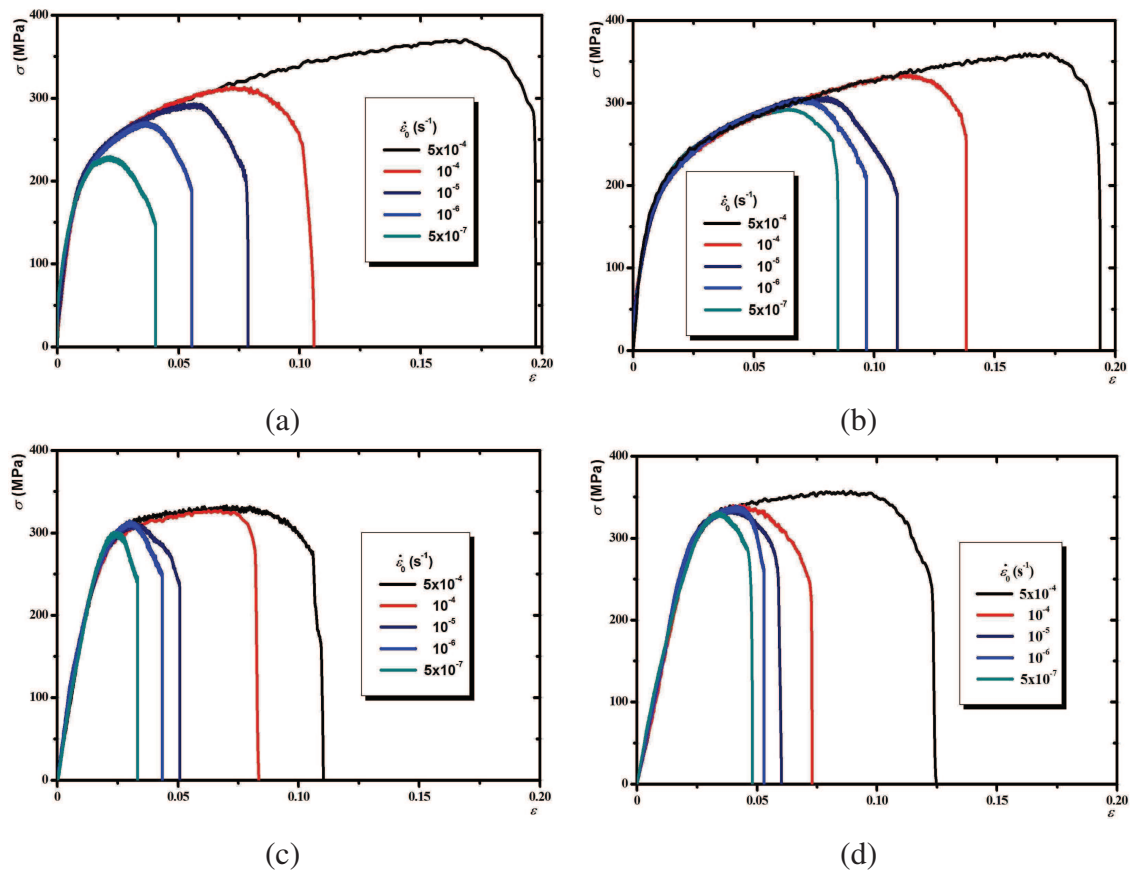


FIG. 2.19: Courbes de traction montrant l'effet de la vitesse de déformation imposée ($\dot{\epsilon}_0$) sur la déformation à rupture dans le cas de traitement thermique : T4 (a), T4-bis (b), T6 (c), T6-bis (d).

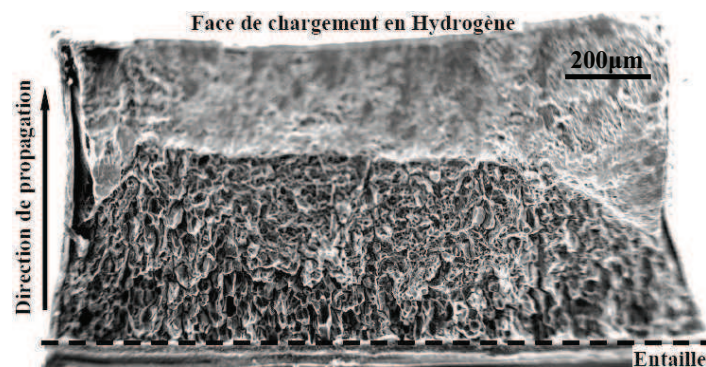


FIG. 2.20: Faciès de rupture (T4) montrant un amorçage intergranulaire fragile à partir de la face entaillée. La propagation de la fissure intergranulaire est suivie par une transition caractérisée par la coexistence des deux mode intergranulaire fragile et ductile. La rupture finit par un cisaillement intense en biseau.

2.4. RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRACTION SUR ÉPROUVETTES PRÉCHARGÉES EN HYDROGÈNE

Aux basses vitesses, le mode intergranulaire est dominant. Par exemple, dans le cas du traitement thermique T4, le faciès est 100 % fragile intergranulaire (fig. 2.21 (a)) à $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et de 92 % pour 10^{-6} s^{-1} (fig. 2.21 (b)). Pour des vitesses intermédiaires (10^{-5} s^{-1} et 10^{-4} s^{-1}), une transition entre l'intergranulaire fragile et le transgranulaire "fragile" est observée, surtout pour T6 et T6-bis. La figure 2.22 montre un détail du faciès, pour T6 où, exceptionnellement, la rupture est transgranulaire dès l'amorçage. En général, ce type de rupture est observé sur le faciès entre la zone intergranulaire (début de propagation) et la rupture finale ductile. A $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, aucune zone "fragile" n'est observée, quelque soit le traitement thermique.

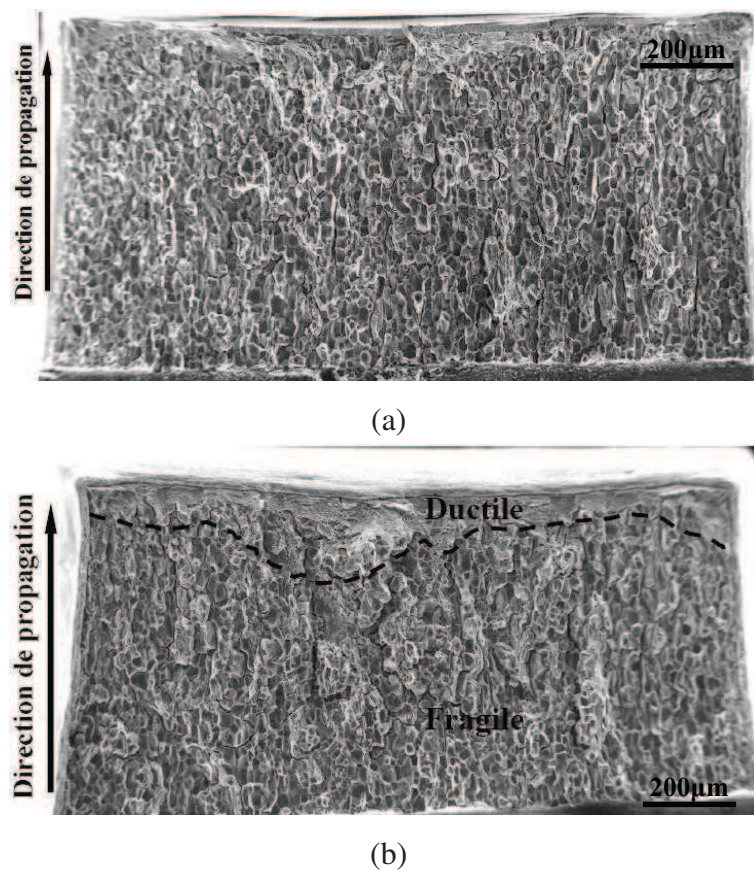


FIG. 2.21: Prépondérance de l'aspect intergranulaire fragile pour la rupture aux basses vitesses : le traitement thermique T4 donne une rupture 100 % intergranulaire fragile à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (a). A $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ le faciès est 92 % intergranulaire fragile. Une zone de rupture ductile correspondant à la striction finale de l'éprouvette est observée (b).

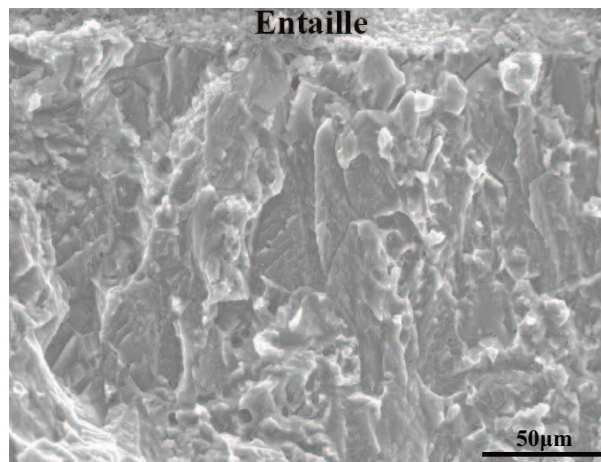


FIG. 2.22: Rupture transgranulaire fragile. Cas du traitement thermique T6 à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

L'observation rapprochée du dépôt de nickel, sur le faciès de rupture, dans le cas du traitement T4 à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (fig. 2.23 (a)) et à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (fig. 2.23 (b)) montre qu'aux basses vitesses il est possible de fragiliser toute la section, y compris le dépôt. Le film de nickel est de nature nanocristalline. Aux vitesses plus élevées, la rupture est ductile, ce qui confirme l'excellente tenue mécanique du dépôt. Les observations montrent qu'il y a potentiellement suffisamment d'hydrogène dans l'échantillon, après chargement, pour fragiliser toute la section de l'éprouvette ($1 \times 2 \text{ mm}^2$). La raison de la transition intergranulaire fragile-transgranulaire ductile à vitesse de déformation imposée croissante n'est pas une chute de la teneur en hydrogène durant l'essai par désorption (par la pointe de la fissure ou par les bords de l'éprouvette). Ce point sera abordé dans le chapitre 4, consacré à la modélisation de la diffusion.

Enfin, une dernière observation justifiant le choix d'entailler les éprouvettes est rapportée. Un essai de traction à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ appliqué sur une éprouvette lisse, ayant subi un traitement T4 montre, un faciès 100 % fragile. Ce résultat est conforme avec celui obtenu dans le cas d'éprouvettes entaillées pour les mêmes conditions (traitement thermique et vitesse). Cependant, la micrographie relative à ce faciès (fig. 2.24) montre que la rupture intergranulaire fragile s'amorce sur plusieurs sites. Ces derniers se trouvent dans différents plans par rapport à la direction de traction. Dans ce cas, il est difficile de savoir l'ordre chronologique du développement de ces fissures, ce qui complique les estimations des vitesses de propagation. L'interprétation des résultats de tels essais est encore plus difficile pour des vitesses élevées, donnant lieu à plus d'un mode de rupture. Ces observations justifient le choix d'entailler les éprouvettes avant traction.

2.4. RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRACTION SUR ÉPROUVETTES PRÉCHARGÉES EN HYDROGÈNE

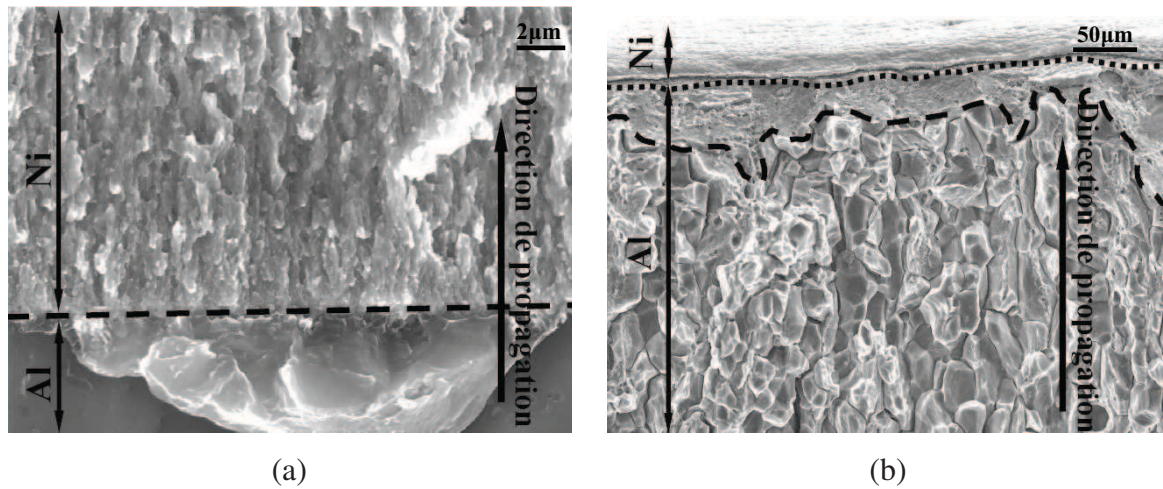


FIG. 2.23: Rupture de la couche de nickel : au voisinage du nickel, la rupture de l'aluminium est fragile intergranulaire et le nickel aussi. Le faciès de rupture de la couche de nickel est régulier, rectangulaire, sans déchirure ductile ($\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) (a). La rupture de l'aluminium est fragile intergranulaire au début de la propagation et ductile à la fin. La couche de nickel (délimitée par un trait pointillé) rompt en mode ductile et présente une striction ($\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) (b).

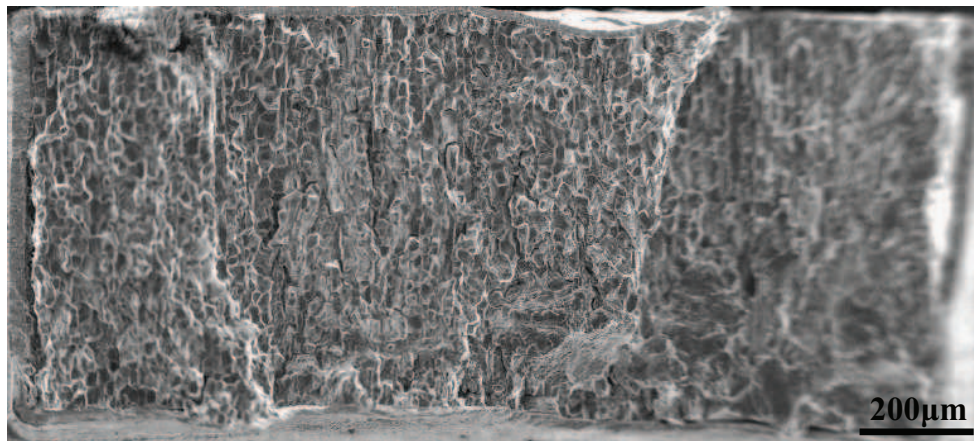


FIG. 2.24: Faciès de rupture d'une éprouvette lisse (sans entaille), dans le cas du traitement T4 à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. La rupture est 100 % intergranulaire, sur trois plans différents.

2.4.2 Caractérisation de la précipitation intergranulaire au MEB-FEG

La fragilité intergranulaire obtenue à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, pour tous les traitements thermiques, permet de caractériser la précipitation intergranulaire à partir d'images aux grossissements ap-

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

propriés. Ces observations montrent qu'il existe deux populations de précipités qui seront désignés par la suite : précipités micrométriques et nanométriques. La taille des précipités micrométriques (respectivement nanométriques) varie entre 0,3 et 2,4 μm (respectivement 20 et 150 nm). Les tailles et les densités sont estimées à partir des photos. Deux planches, fig. 2.25 pour T4 et fig. 2.26 pour T6, montrent des photos représentatives. Elles comportent, chacune, quatre photos organisées comme suit : les deux photos du haut ((a) et (b)) représentent l'état T à un grandissement moyen (a) permettant d'estimer la taille et la densité des précipités, et à un fort grossissement permettant de juger de la fragilité des interfaces (b). Il en est de même pour les deux photos du bas, mais pour le traitement "T-bis". Ainsi, une comparaison entre (a) et (c) permet de se rendre compte visuellement de l'augmentation de la densité des précipités micrométriques.

Maintenant, détaillons les différents cas. Dans le cas des traitements T4 et T4-bis (fig. 2.25 (a) et (c)), la densité de précipités micrométriques, mesurée par le rapport des surfaces de précipités et de joints, passe de 10 % à 34 % (tab. 2.2). Au niveau des lignes triples, une grande densité de précipitation est observée. La rupture a lieu par décohesion (pas de trace de ligaments ou de cupules à l'échelle de 100 nm (fig. 2.25 (b)) le long des interfaces (joints de grains ou interfaces précipités-matrice). Dans le cas du traitement T4-bis (fig. 2.25 (d)), la décohesion est observée (flèche horizontale) mais aussi des précipités avec des contours moins nets (flèches verticales), ce qui laisse penser qu'il y a plus de ductilité (il est difficile de dire si la fissure passe dans le précipité ou pas). Les observations sont similaires pour les états T6 et T6-bis (fig. 2.26). La densité de précipités micrométriques passe de 4 % à 20 % grace au maintien à 300 °C.

Traitement thermique	Densité surfacique (%)
T4	9,7
T4-bis	34,2
T6	4,3
T6-bis	19,6

TAB. 2.2: Densité surfacique des précipités micrométriques (l'aire de surface des précipités divisé par l'aire la facette), pour les quatre traitements thermiques.

2.4. RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRACTION SUR ÉPROUVETTES PRÉCHARGÉES EN HYDROGÈNE

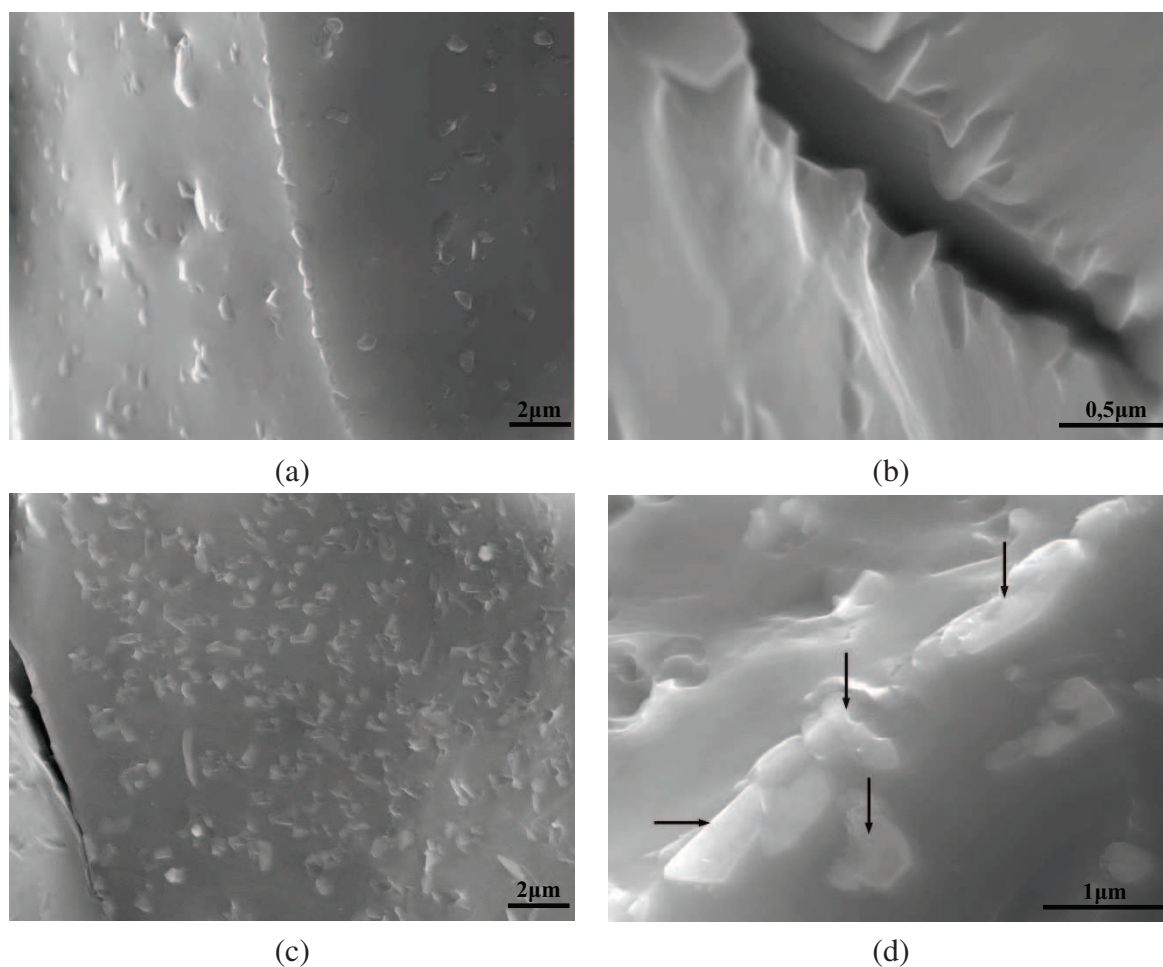


FIG. 2.25: Précipités micrométriques dans le cas des traitements thermiques T4 (a) et T4-bis (c) à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. (b) et (d) correspondent, respectivement, à T4 et T4-bis à plus fort grossissement. La densité des précipités est plus élevée dans le cas de T4-bis. La rupture dans le cas de T4 procède par décohésion des interfaces matrice/matrice (intergranulaire) et matrice/précipités (b). Dans le cas de T4-bis, en plus de la décohésion (flèche horizontale), la rupture des précipités eux même (flèches verticales) est observée (d).

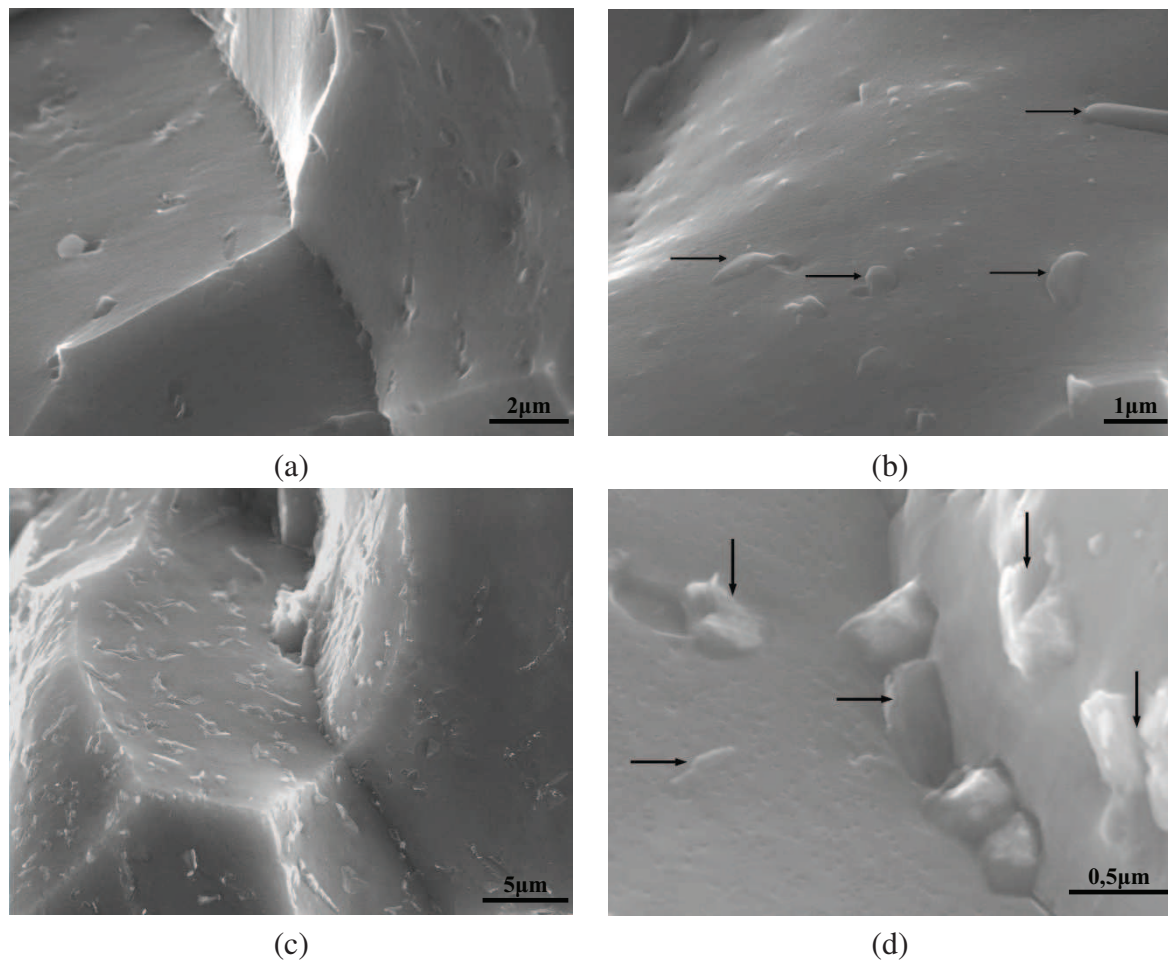


FIG. 2.26: Précipités micrométriques dans le cas de T6 (a) et T6-bis(c). (b) et (d) correspondent à un plus fort agrandissement, respectivement pour T6 et T6-bis. La densité de précipités est plus élevée dans le cas du T6-bis. La rupture dans le cas de T6 procède par décohésion des interfaces matrice/matrice (intergranulaire) et matrice/précipités (b). Dans le cas de T6-bis, on observe, en plus de la décohésion (flèche horizontale), la rupture des précipités avec des traces de déformation (flèches verticales) (d).

2.4. RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRACTION SUR ÉPROUVETTES PRÉCHARGÉES EN HYDROGÈNE

La précipitation nanométrique est dense dans le cas du T6 et du T6-bis (fig. 2.27(a) et (b)) par rapport au T4 (fig. 2.28). Il est difficile de donner une estimation de densité par comptage, comme cela a été fait pour la précipitation micrométrique. Pour simplifier, T4 et T4-bis sont considérés sans précipités intergranulaires nanométriques (précipitation fine en réalité, ce qui n'exclue pas une ségrégation de magnésium et de zinc et la présence de quelques dispersoïdes dans la gamme de taille 20-100 nm) et la précipitation nanométrique est supposée équivalente entre T6 et T6-bis. En ce qui concerne la nature des précipités nanométriques, la bibliographie est suivie pour attribuer la composition de la phase stable η (MgZn_2 , avec interface incohérente avec la matrice).

Le dernier aspect microstructural abordé est la zone libre de précipité (PFZ). Elle a normalement une taille nanométrique, mais lors de traitements de grossissement de précipités intergranulaires, elle peut atteindre une épaisseur micrométrique de part et d'autre du joint de grains [Unwin et al., 1969]. Dans ce cas, elle peut avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques car, dépourvue de précipités durcissant, elle constitue une zone facilement déformable. Dans notre travail, la taille de la PFZ n'est pas directement mesurée car cela nécessiterait des observations MET. On peut quand même se convaincre de sa dimension micrométrique en remarquant, sur la figure 2.27(b), des zones d'environ $0,5 \mu\text{m}$ de large, dépourvues de précipités nanométriques, autour des précipités micrométriques (dans le cas de T6-bis). On considère qu'il en est de même pour T4-bis. Cet aspect de la microstructure sera utilisé pour expliquer la meilleure tenue des traitements thermiques "T-bis" vis-à-vis de la fragilité intergranulaire.

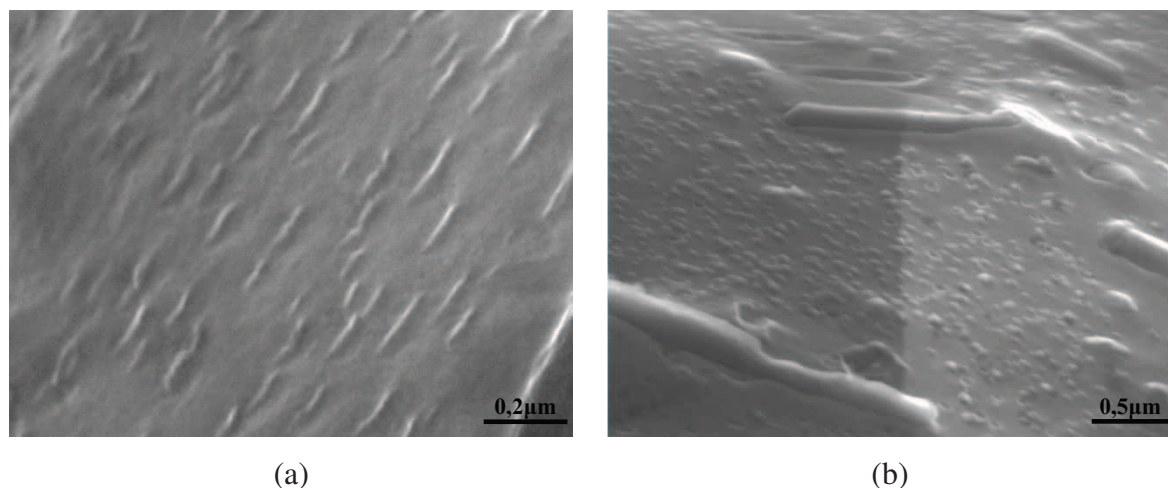


FIG. 2.27: Vues à fort (a) et moyen (b) grossissements des précipités nanométriques dans le cas de T6 (a) et T6-bis (b).

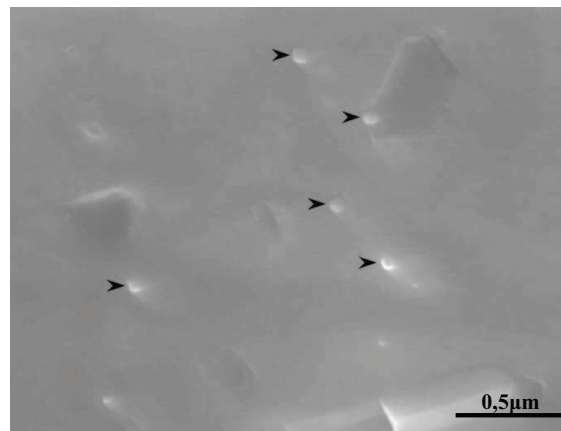


FIG. 2.28: Des précipités nanométriques sont rarement observés dans le cas de T4 (probablement des dispersoïdes). Une précipitation similaire est observée pour T4-bis.

2.5 Mécanismes de rupture

Un aperçu des différents mécanismes rencontrés (intergranulaire fragile, transgranulaire et ductile) a déjà été donné. Ces mécanismes sont repris en comparant les traitements T et T-bis pour comprendre l'influence de la microstructure sur la fragilisation par l'hydrogène. Un ordre de grandeur de la vitesse de propagation est donné et servira pour la discussion portant sur la diffusion de l'hydrogène au cours de propagation (partie numérique). Les essais, portant sur vingt conditions différentes (4 traitements thermiques et 5 vitesses), ne sont pas présentés individuellement. Le cheminement proposé est le suivant : d'abord la rupture intergranulaire fragile est détaillée en se basant sur les essais à vitesse de déformation égale à $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Les quatre traitements thermiques sont comparés. Ensuite, la discussion porte sur la transition intergranulaire-transgranulaire fragile pour le traitement T6, qui apparaît aux vitesses intermédiaires. Enfin, une rapide présentation de la rupture intergranulaire ductile est faite. Elle permet de mettre en évidence l'effet de la PFZ.

2.5.1 Rupture intergranulaire fragile

A basse vitesse de déformation ($\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$), les quatre états métallurgiques donnent des faciès intergranulaires fragiles, à divers degrés. T4 est 100 % fragile, T4-bis 60 %, T6 68 % et T6-bis 48 %. Les courbes de traction correspondantes sont données sur la figure 2.29. L'allongement à rupture de T6 est le plus faible. Ceci peut s'expliquer par le niveau de contrainte

moyen qui est plus élevé que dans le cas de T4 (l'alliage est plus dur). La déformation maximale avant rupture ductile est atteinte, en avant de la fissure intergranulaire, pour des temps plus courts que T4. En comparant T6 et T6-bis, il apparaît que l'augmentation de la densité de précipités micrométriques (de 4 % à 20 %) améliore faiblement, mais significativement, la résistance de l'alliage à l'hydrogène (les propriétés mécaniques de la matrice sont comparables entre T et T-bis). Il est important de souligner que même si aucun essai sur éprouvette entaillée n'a été doublé, la meilleure résistance des états T-bis par rapport à T est constatée de manière cohérente pour toutes les vitesses de traction. Il s'agit donc d'un résultat fiable, même si les valeurs d'allongement pour une vitesse de déformation (comme $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) ne sont que qualitatives. La différence entre T6 et T6-bis étant moindre, l'intérêt est focalisé dans la suite sur la comparaison entre T4 et T4-bis.

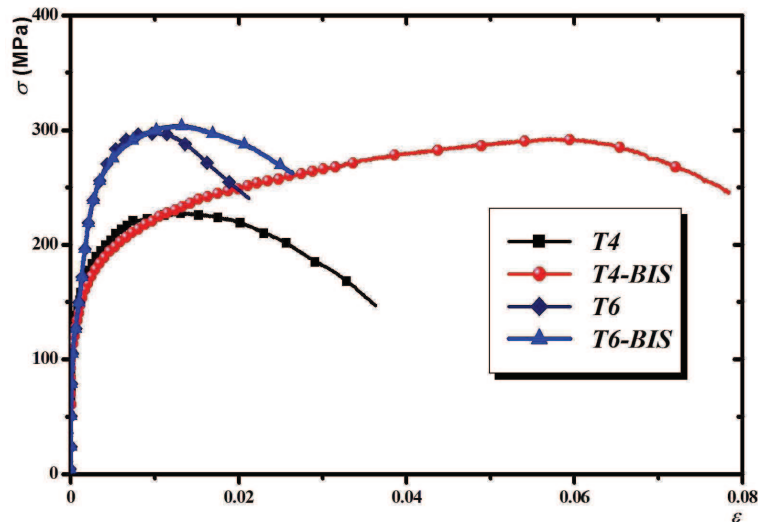


FIG. 2.29: Courbes de traction à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ correspondant aux quatre traitements thermiques T4, T4-bis, T6 et T6-bis.

L'état T4 est celui qui représente le faciès le plus fragile. Sur la figure 2.30, à différents grossissements, des fissures secondaires le long des joints et des interfaces précipités-matrice sont observées. Aucune cupule n'apparaît à fort grossissement (fig. 2.25 (b)). La décohésion d'interfaces précipités micrométriques - matrice, en avant de la fissure, a été parfois observée sur des fissures secondaires. Un scénario où les précipités rompraient systématiquement en avant de la fissure ne rend pas compte de toute la complexité observée sur les faciès. Néanmoins, un élément en faveur de la décohésion est la rugosité importante, dont l'amplitude peut atteindre plusieurs grains. Ceci laisse penser que certains joints peuvent rompre bien en avant de la fissure principale.

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

L'état T4-bis a un allongement à rupture presque deux fois plus élevé que T4 et un faciès remarquablement moins fragile. En effet, la zone intergranulaire ne couvre que 60 % de la section (contre 100 % pour T4), mais surtout, à l'intérieur de cette zone intergranulaire, de nombreuses traces de ductilité sont présentes (fig. 2.31 (b)). A plus fort grossissement (fig. 2.32) de nombreuses facettes de grains présentent des ligaments qui ne sont pas présents sur T4. Ces ligaments proviennent de la rupture de "ponts" ductiles, ce qui prouve que le joint n'est pas totalement fragilisé. Le rôle des précipités micrométriques n'est pas très clair, mais il est important de noter qu'ils ne sont pas toujours fragiles.

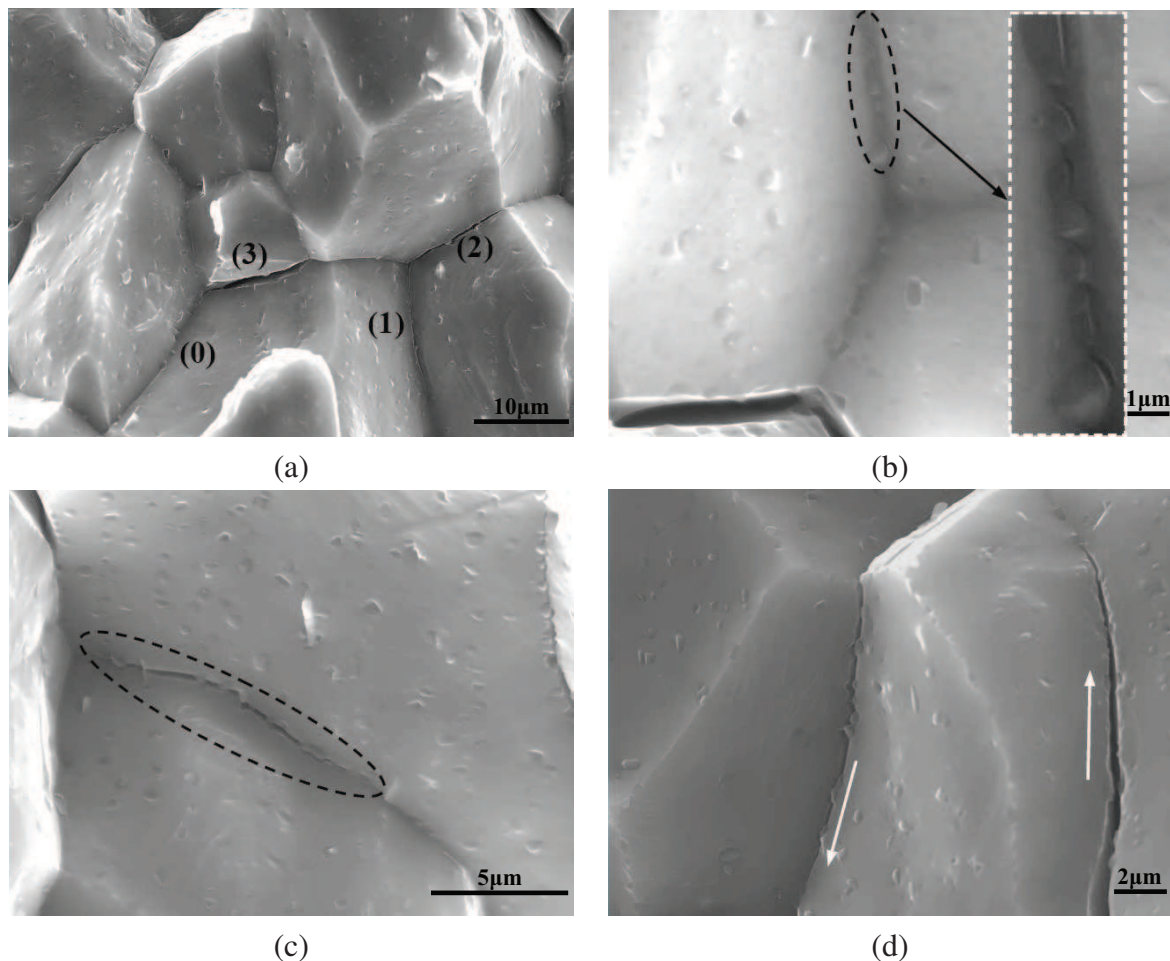


FIG. 2.30: Mécanisme de la rupture intergranulaire fragile : (a) joint de grains non fissuré (0), étapes de la décohésion visibles en fonction de l'ouverture amplifiée des joints de grains, dans l'ordre, (1), (2) et (3). Décohésion des interfaces précipités-grains (b). Amorçage de microfissures secondaires sur des joints de grains (c). Décohésion des joints dans différents sens et directions (d).

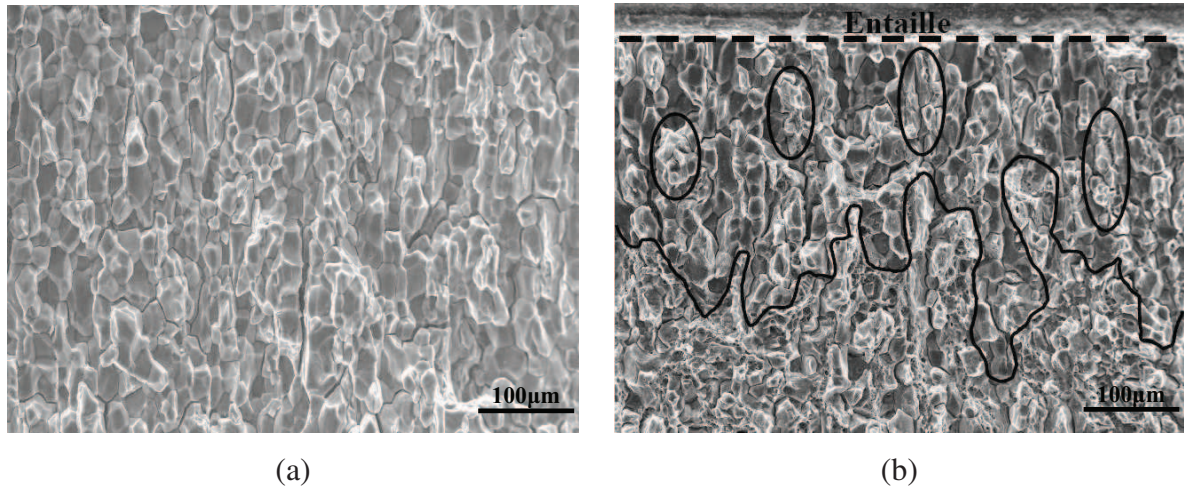


FIG. 2.31: Comparaison entre les faciès de rupture de T4 (a) et T4-bis (b) à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ montrant de nombreuses zones où la rupture est ductile (entourées d'un trait continu) sur T4-bis.

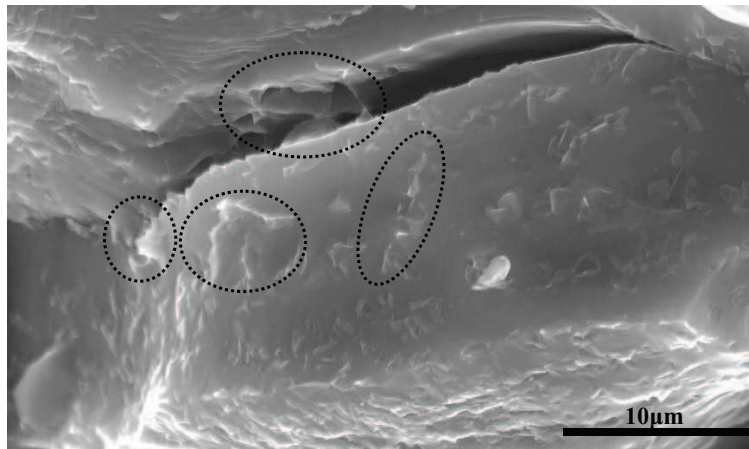


FIG. 2.32: Formation de ligaments et ponts ductiles. Traces de ductilité sur des facettes intergranulaires fragiles dans le cas de T4-bis.

En augmentant la vitesse de déformation, la fraction intergranulaire du faciès de rupture diminue (fig. 2.33), pour disparaître complètement à $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Il est donc clair que la ségrégation d'hydrogène seulement n'induit pas une perte de cohésion, du moins au niveau atteint par notre chargement en hydrogène, sinon la rupture ne dépendrait pas de la vitesse de traction. Cette dépendance est une caractéristique qu'un modèle de rupture devrait reproduire. Dans un

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

premier temps, il est important de voir si la diffusion de l'hydrogène vers la pointe de la fissure est le facteur limitant qui donne cette dépendance.

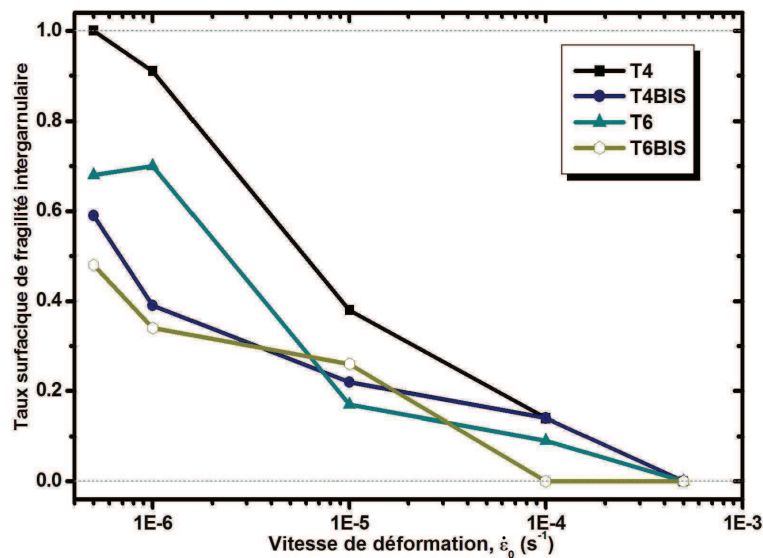


FIG. 2.33: Taux de rupture intergranulaire fragile pour les quatre traitements thermiques en fonction de vitesses de déformation macroscopiques. Ces courbes montrent une sensibilité de toutes les microstructures à la fragilisation par l'hydrogène. Au delà de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, on n'observe plus d'effet de l'hydrogène sur la rupture. En plus de la vitesse de déformation imposée, la microstructure influence la fragilisation. Les états T sont plus sensibles à la fragilisation que les T-bis et les T6 sont plus résistants que les T4.

2.5.2 Rupture transgranulaire fragile

L'observation des faciès de rupture (fig. 2.34) montre que les éprouvettes, dans les cas des traitements T6 et T6-bis, ont une forte tendance à rompre transgranulaire pour des vitesses intermédiaires (10^{-5} et 10^{-4} s^{-1}). Ce mode de rupture peut être observé à l'amorçage (près de l'entaille) comme il peut être rencontré au cours de la propagation comme mode transitoire entre la rupture intergranulaire fragile et la rupture ductile. Les surfaces caractérisées par ce type de rupture sont planes et s'orientent perpendiculairement à la contrainte principale. Dans le cas du traitement T4, la rupture transgranulaire est vue de manière éparpillée et très limitée sur quelques grains se trouvant dans des zones de rupture intergranulaire fragile, ou au voisinage de l'entaille dans le cas des vitesses élevées (fig. 2.35).

En observant le faciès de près (fig. 2.34 (b)), il est possible de distinguer deux types de reliefs caractéristiques : des facettes lisses de plusieurs dizaines de micron de long, probablement

dûes à une plasticité très localisée dans des bandes (les précipités durcissant sont cisailables) et des "plots" pyramidaux qui semblent être la trace laissée sur le faciès par la rupture de ponts ductiles submicrométriques (de manière similaire à ce qui été observé le long des joints pour T4-bis). Cela laisse penser qu'il y a deux ingrédients à cette rupture : localisation de la plasticité dans des bandes et nucléation en avant de la pointe de fissure principale. A titre de rappel, ce type de rupture n'est observable que sur T6 qui est traité pour être au pic de durcissement avec la formation d'une forte densité de zones GP et de précipités semi-cohérents. La morphologie des zones plastiques n'est pas la même en présence ou non de ce type de précipités. En particulier, la densité de dislocations dans les bandes est beaucoup plus grande. En effet, c'est l'augmentation de la vitesse de déformation qui déclenche ce mode de rupture, de préférence à la rupture intergranulaire. Il doit donc y avoir un rôle de la dynamique de la formation de la zone plastique (la fréquence d'émission de dislocations) qui doit permettre de piéger l'hydrogène bien en avant de la pointe de la fissure (émoussée).

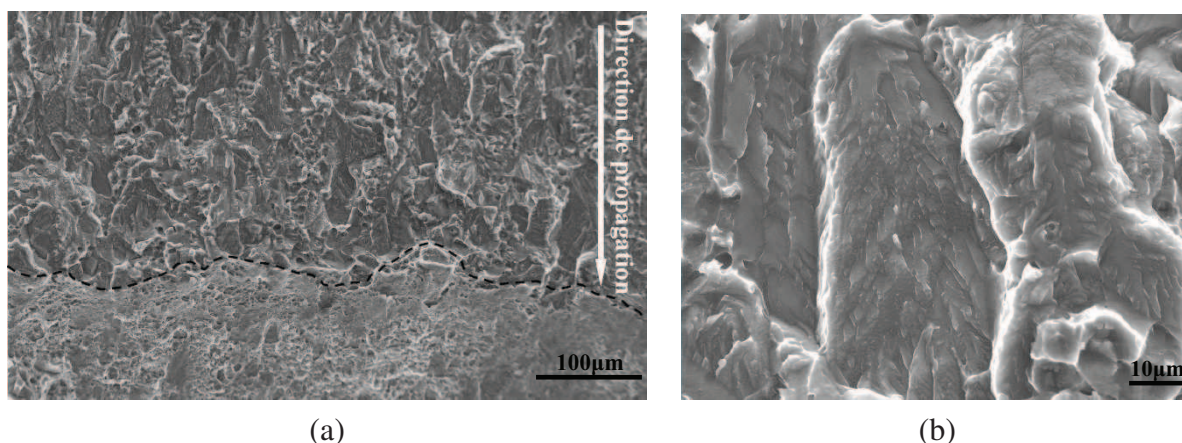


FIG. 2.34: Rupture transgranulaire fragile dans le cas traitement thermique T6 (T6-bis présente un aspect similaire) à vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Mode de rupture 'intermédiaire' entre la rupture fragile intergranulaire et la rupture ductile (a). Détail des facettes faisant entre 1 et 10 μm (b).

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

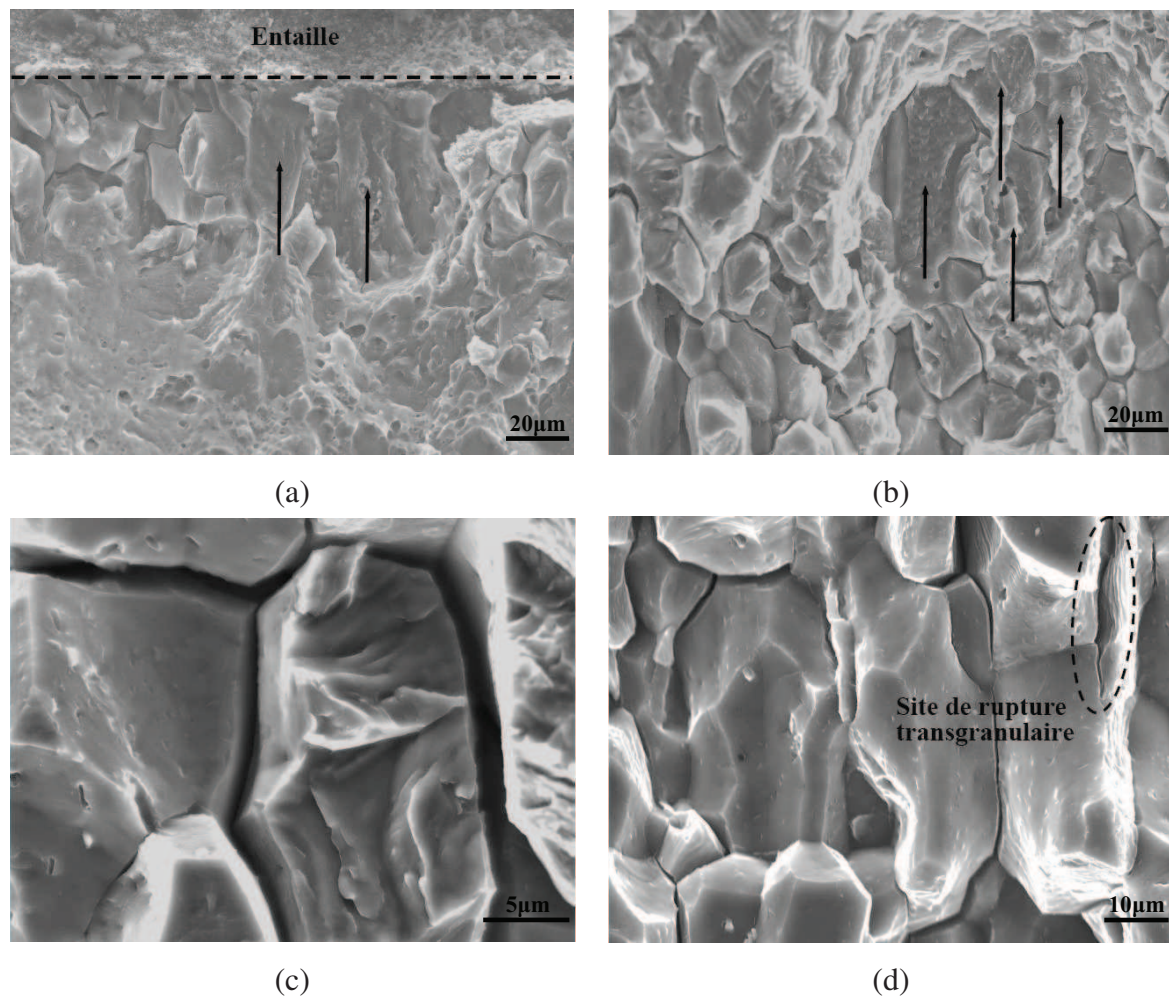


FIG. 2.35: Dispersion de la rupture transgranulaire sur les faciès. Ce mode est observé sur des surfaces perpendiculaire à la direction de traction, à l'amorçage (a), au cours de la propagation entre le front intergranulaire fragile et la zone ductile (b), dans une région intergranulaire fragile (c). On peut le rencontrer aussi dans la même direction que la traction (d).

Les courbes de la figure 2.36 donnent la sensibilité de l'alliage à la rupture transgranulaire en fonction du traitement thermique et de la vitesse de déformation. Ces courbes représentent le pourcentage des aires de surface relatives à ce mode de rupture et montrent qu'il est limité aux cas de T6 et T6-bis à des vitesses de déformation "de transition" entre les vitesses favorisant fragilisation intergranulaire et les vitesses qui mènent à la rupture ductile.

Il est à noter que ce type de rupture est fréquemment observé en fatigue à faible ratio de charge ("traction alternée") [Gangloff, 2003] en milieu générant de l'hydrogène (air humide

par exemple). Il est également observé dans des alliages 2024 (AlCu) [Pause, 2008] et 5083 (AlMg) [Tanguy, 2001] sous polarisation cathodique quand la déformation est localisée à la pointe de piqûres. Ce sont toujours des cas anecdotiques qui concernent de petites surfaces. Il est remarquable de pouvoir reproduire ce phénomène ici sur des zones millimétriques (fig. 2.34(a)) et en l'absence de dissolution localisée (effet de l'hydrogène seul).

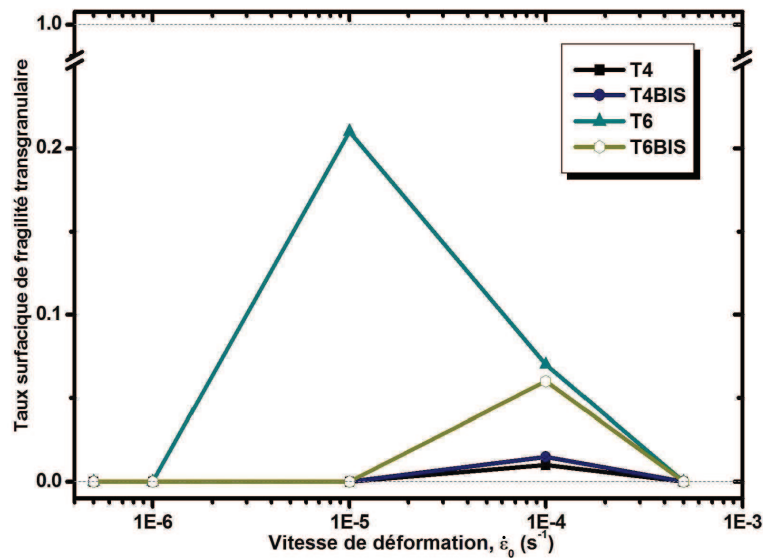


FIG. 2.36: Pourcentage de rupture transgranulaire fragile en fonction de la vitesse de déformation macroscopique imposée. Il y a une sensibilité notable pour les traitements au pic (T6 et T6-bis), aux vitesses intermédiaires. T4 et T4-bis sont très peu ou pas sensibles à ce mode de rupture.

2.5.3 Rupture ductile

La rupture ductile est le mode dominant aux vitesses élevées (fig. 2.37). Deux aspects de rupture ductile, en fonction du traitement thermique, sont distingués. Sur les micrographies des faciès, le mode ductile transgranulaire à cupules est observé. Une rupture ductile intergranulaire est également rencontrée pour les traitements T6 et T6-bis (fig. 2.38). Pour ce dernier, il est facile de repérer les facettes des grains qui représentent le chemin de la fissure. Ces facettes sont couvertes de cupules qui ont le même aspect que celle du mode ductile standard (fig. 2.39).

La compréhension de l'effet de la microstructure sur ce mode est compliquée. Vraisemblablement, la rupture ductile intergranulaire présente un état de transition entre le cas fragile intergranulaire et la rupture ductile transgranulaire pour les cas des traitements thermiques T6 et T6-bis. D'après les études microstructurales de la littérature, la précipitation intergranulaire

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

entraîne une baisse de la concentration en soluté de part et d'autre du joint, ce qui amène à la formation d'une zone sans précipités durcissants. Dans le cas de précipités intergranulaires de 50 à 100 nm d'épaisseur, la PFZ a sensiblement la même taille [Deschamps et al., 2009]. Quand la taille des précipités est micrométrique, la PFZ devient aussi micrométrique [Unwin et al., 1969]. Si ces tendances sont extrapolées, T4-bis et T6-bis qui présentent de fortes densités de précipités intergranulaires micrométriques (respectivement 34 % et 20 % (tab. 2.2)) doivent présenter des PFZ micrométriques. La tendance à la localisation de la déformation plastique le long des joints, i.e. dans la PFZ "molle" est bien là sur T4-bis à basse vitesse quand la rupture est mixte, fragile intergranulaire et ductile intergranulaire, et sur T6-bis à $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

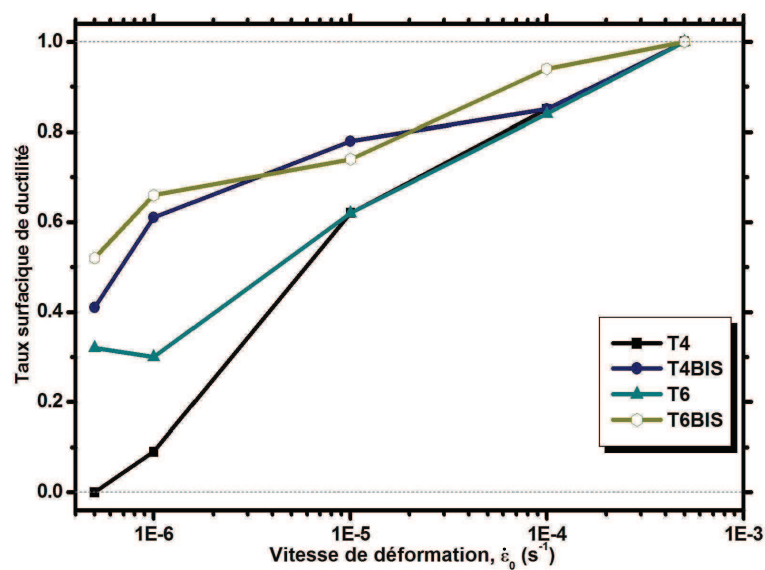


FIG. 2.37: Pourcentage de rupture ductile. Observation d'une bonne tenue vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène à vitesse élevée. Ces courbes regroupent à la fois les modes ductile intergranulaire et transgranulaire

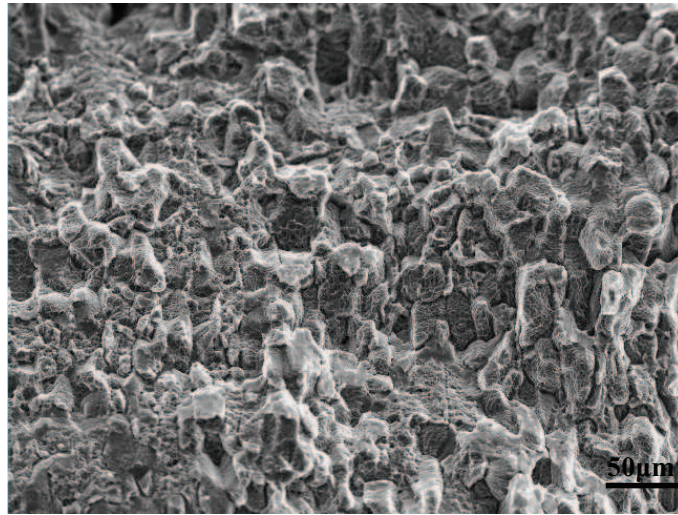


FIG. 2.38: Mode ductile intergranulaire, T6 à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et de même pour T6-bis. On distingue les silhouettes des grains couverts de cupules témoignant d'une déformation plastique localisée le long des joints.

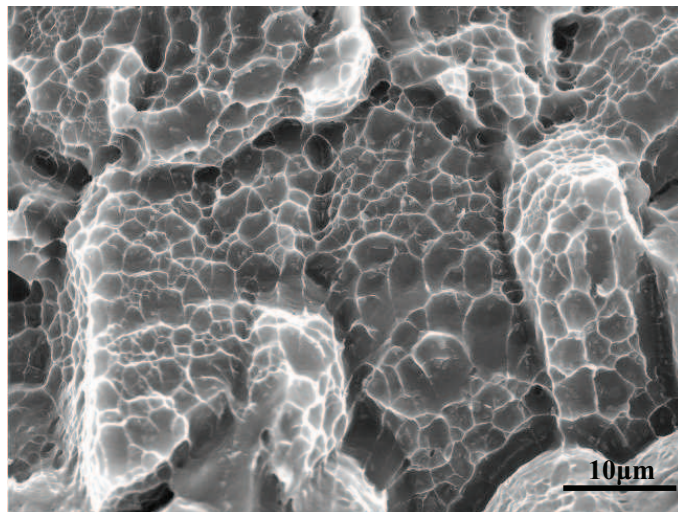


FIG. 2.39: Détail de la rupture intergranulaire ductile. Précipités nanométriques entourés par des cupules sur les facettes des grains.

Il est moins facile de comprendre pourquoi T6 présente de la ductilité intergranulaire alors que le taux de couverture en précipité micrométrique est de 4 % seulement. Néanmoins, il est possible de retenir que T6 et T6-bis ont montré une tendance à la localisation de la plasticité le

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

long des joints de grains. Cette tendance est moins forte sur les alliages moins durs T4 et T4-bis. Cette tendance à la déformation se combine avec le piégeage de l'hydrogène lié aux précipités intergranulaires pour donner la bonne résistance à la fragilisation rencontrée sur T4-bis à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, comme l'a montré l'analyse de la ductilité locale sur ces alliages. Suite aux observations des vitesses de déformation élevées, s'ajoute un ingrédient de plus à considérer à basse vitesse : **la déformation plastique dans la PFZ.**

2.5.4 Vitesse de propagation

Nous avons vu que, en fonction de la vitesse de déformation imposée et pour les différents traitements thermiques, la rupture prend différents modes. Les fissures s'amorcent de manière intergranulaire fragile, se propagent, puis deviennent, le cas échéant, transgranulaires fragiles, dans le cas des traitements T6 et T6-bis, pour finir par une rupture ductile, transgranulaire ou intergranulaire (fig. 2.40). La rupture intergranulaire fragile donne lieu, également, à des fissures secondaires en dehors du plan principal de la rupture.

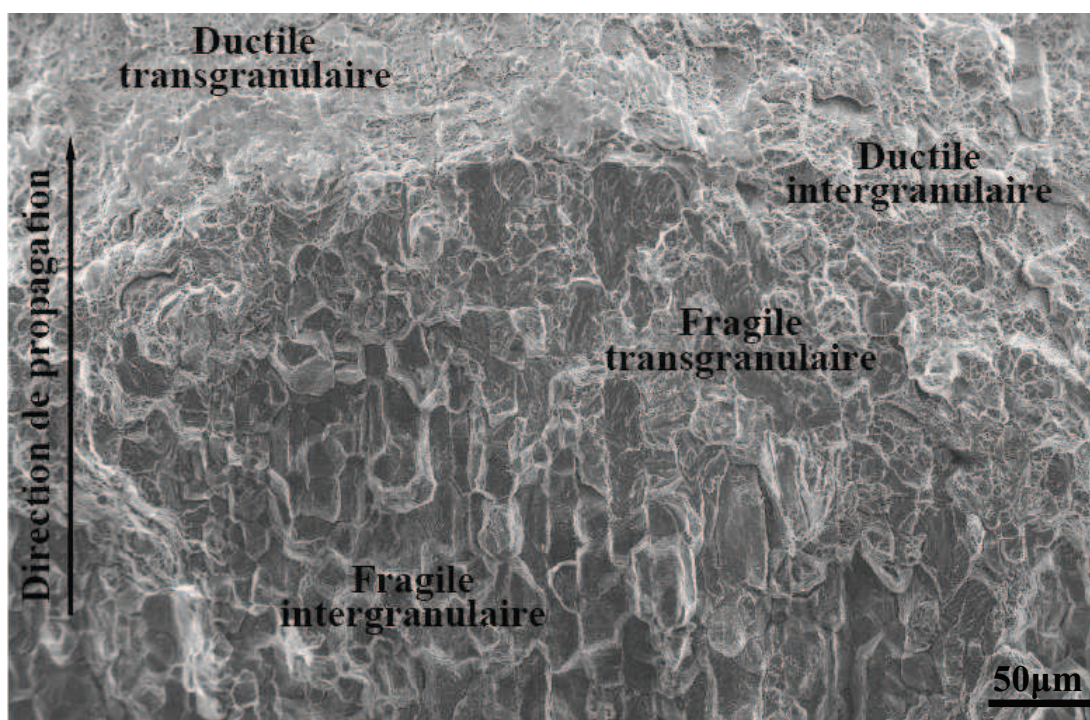


FIG. 2.40: Faciès de rupture montrant la coexistence des quatre modes de rupture. transition du mode intergranulaire fragile au transgranulaire fragile puis le ductile, dans la direction de propagation.

Dans le but d'estimer simplement la vitesse de propagation de la fissure intergranulaire fragile, les hypothèses suivantes doivent être faites :

- La rupture intergranulaire fragile a lieu dans un plan unique, perpendiculaire à l'axe de traction, c'est-à-dire qu'on néglige les distances parcourues par les fissures secondaires.
- Le temps nécessaire à l'amorçage est négligeable par rapport à celui de la propagation.
- La durée de rupture en mode transgranulaire et/ou ductile est négligeable par rapport à la durée de la propagation intergranulaire fragile. En fait, seule la vitesse de propagation moyenne intergranulaire est à estimer.
- On suppose que la rupture est continue et qu'elle ne marque pas d'arrêt (mais on sait que c'est inexact, parce que l'on observe de nombreuses fissures secondaires, par exemple).

Ces hypothèses permettent d'approcher la vitesse de propagation comme étant la distance parcourue par la rupture intergranulaire fragile divisée par le temps total à la rupture.

Les courbes de la figure 2.41 montrent que la vitesse de propagation de la fissure augmente avec la vitesse macroscopique imposée. Elles montrent également que la vitesse de propagation dépend de la microstructure : le taux de fragilisation varie en fonction du traitement thermique. Plus le taux de fragilisation observé sur les faciès est élevé, plus la vitesse de propagation augmente. Il est important de signaler que les hypothèses retenues mènent à sous estimer ces vitesses.

Du point de vue des mécanismes de rupture, la vitesse de propagation intergranulaire vaut $\sim 10^{-5} \text{ mms}^{-1}$. Comparée à la vitesse de propagation en cas de clivage pur, qui est de l'ordre d'un kilomètre par seconde, il y a neuf ordres de grandeur de différence. Pour que le mécanisme de rupture soit du clivage pur, il faudrait de longs temps d'attente aux joints triples. On verrait de grandes différences de vitesse de propagation en fonction de la taille de grain, ce qui n'a pas été observé. Une autre possibilité est que l'avancée par clivage est limitée par la vitesse de diffusion de l'hydrogène vers la pointe. Cette hypothèse sera testée numériquement par la suite. On observe que les fissures transgranulaires fragiles ne sont pas ramifiées. L'approximation de vitesse moyenne doit donc être meilleure que dans le cas intergranulaire. L'ordre de grandeur est la même que ce qui a été estimé dans le cas intergranulaire fragile. Soit, à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, pour T6 :

$$\epsilon_f \sim 5 \% \rightarrow t_R = 5 \times 10^3 \text{ s} \rightarrow \bar{V} \sim 40 \text{ nms}^{-1} = 4 \times 10^{-5} \text{ mms}^{-1}.$$

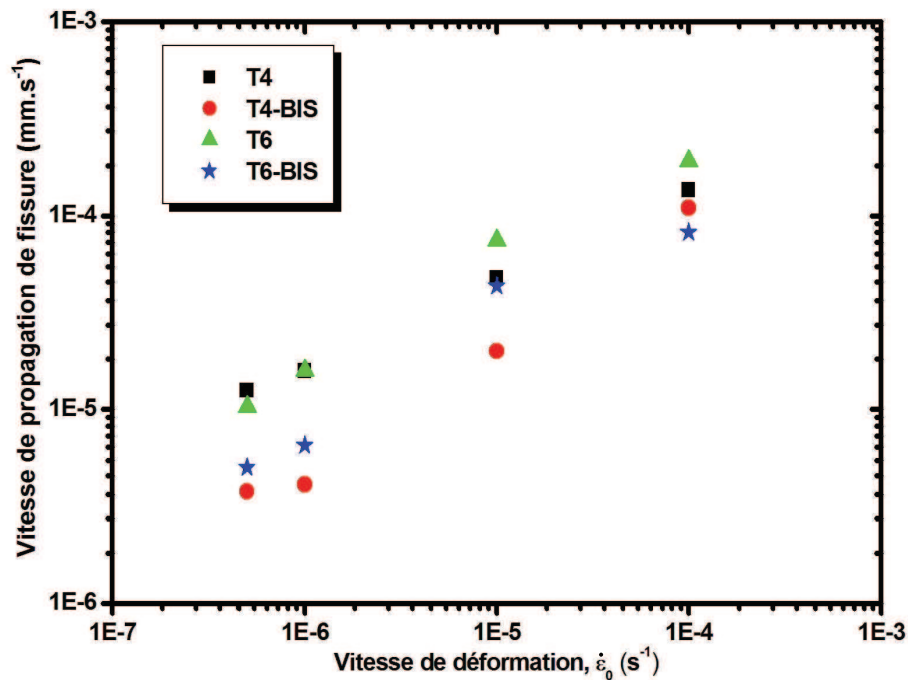


FIG. 2.41: Estimation de la vitesse de propagation de fissure intergranulaire fragile montrant un accroissement avec l'augmentation de la vitesse macroscopique imposée.

2.6 Bilan

2.6.1 Eléments essentiels de la microstructure

Dans cette section, nous faisons le bilan des observations et, en incorporant les résultats de la bibliographie sur l'interaction précipités intergranulaires - hydrogène, nous dégageons une première interprétation du rôle de la microstructure qui sera reprise dans la partie simulation numérique.

Aux basses vitesses ($\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) tous les états métallurgiques donnent lieu à une propagation **intergranulaire fragile**. La baisse d'allongement à rupture est plus importante pour T4 que pour T6. Les états T-bis **sont moins sensibles** que les états T. Cet effet est surtout notable pour T4-bis. L'analyse des faciès de rupture montre que $\dot{\epsilon}_0$ a une forte influence sur le mode de rupture : au cours d'essai (où $\dot{\epsilon}$, en pointe de fissure, augmente au cours de la propagation), mais aussi pour $\dot{\epsilon}_0$ croissant, plusieurs **transitions** sont observées. Pour T4, il y a une transition de la rupture intergranulaire fragile vers la rupture ductile. Pour T6, il y a d'abord une transition

de l'intergranulaire fragile vers le transgranulaire "fragile", puis vers l'intergranulaire ductile et enfin vers la rupture ductile.

Sur les faciès intergranulaires fragiles, deux populations de précipités intergranulaires sont distinguées. Des précipités nanométriques correspondant à la phase η sont observés dans le cas des T6. Une seconde population, micrométrique, dont la densité varie d'un traitement thermique à l'autre, est rencontrée dans les quatre microstructures. Une corrélation globale entre les densités de précipitation et la fragilisation semble difficile à établir. Cependant, une augmentation de la densité des précipités micrométriques est traduite par une réduction du taux de fragilisation entre les traitements T et T-bis. Le maintien à 300 °C durant 30 minutes mène à une augmentation significative de la densité des précipités micrométriques. Elle augmente de $\sim 25 \%$ dans le cas des T4 et de $\sim 15 \%$ pour les T6.

L'amélioration est surtout notable dans le cas de T4-bis à basse vitesse où, dès le début de la propagation, un mélange fragile - ductile est observé. Des ligaments ductiles sont présents sur certaines faces de grains. Certains précipités micrométriques sont déformés. Des ponts ductiles sont aussi observés sur des fissures secondaires. Dans le cas du traitement T4-bis, il y a une précipitation intergranulaire micrométrique très importante (35 % de surface) et une plasticité locale élevée.

L'apparition de cette **plasticité localisée** au voisinage des joints peut faire penser à un **rôle de la PFZ**, dont la taille aurait augmenté lors de la formation des précipités micrométriques. Notons que T6 et T6-bis sont sensibles à la rupture intergranulaire ductile à haute vitesse.

Pour interpréter le rôle de la précipitation intergranulaire sur le piégeage de l'hydrogène, nous pouvons rappeler les résultats de la bibliographie obtenus en MET sur les échantillons chargés en hydrogène en vapeur d'eau. Ils montrent que quand l'hydrogène est piégé aux joints des grains en quantité suffisante, les joints et les interfaces précipités - matrice sont fragiles. Les précipités sont des lieux de piégeage préférentiels. **Leur rôle dans la rupture est ambigu** : d'une part, ils peuvent rompre prématurément si les concentrations locales sont suffisamment élevées ; d'autre part, il a été montré que si des bulles d'hydrogène s'y forment, les joints sont moins fragiles. Ceci laisse penser que ce piégeage diminue la quantité d'hydrogène le long des joints hors précipités et la quantité d'hydrogène mobile.

Pour pouvoir avancer dans l'interprétation du rôle de la microstructure, nous allons faire appel à des simulations numériques. Pour simplifier, nous allons uniquement nous intéresser

à la transition intergranulaire fragile - ductile (cas T4) en prenant seulement en compte les précipités intergranulaires (comparaison entre T et T-bis) dans les deux hypothèses exposées ci dessus : leur rupture fragile prématurée et leur capacité à piéger l'hydrogène (désorption locale).

2.6.2 Ordre de grandeurs des vitesses de propagation

L'ordre de grandeur des vitesses de propagation intergranulaire fragile, par exemple dans le cas de T4 (le plus fragile des traitements thermiques), varie de 10^{-5} mms $^{-1}$ ($\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7}$ s $^{-1}$) à 10^{-4} mms $^{-1}$ ($\dot{\epsilon}_0 = 10^{-4}$ s $^{-1}$). Ces vitesses sont très lentes par rapport au clivage pur (~ 1 km s $^{-1}$). Il faut les prendre avec précautions car la rupture intergranulaire est discontinue. Les nombreuses fissures secondaires montrent que la fissure principale est arrêtée fréquemment aux noeuds triples. Pour comparaison, les vitesses macroscopiques stationnaires de corrosion sous contrainte sont comprises entre 10^{-7} mms $^{-1}$ et 10^{-8} mms $^{-1}$ en fonction de la microstructure (fig. 2.42 (a)) et des conditions électrochimiques (sur éprouvettes CT, propagation dans le sens long, traction appliquée dans le sens court et $K_{app} \in [10, 29]$ MPa \sqrt{m}) (fig. 2.42 (b)) [Gangloff, 2003].

Par rapport aux essais de corrosion sous contrainte, il est remarquable que l'étalement des vitesses soit plus réduit. De plus, les vitesses de corrosion sous contrainte sont obtenues sur des échantillons présentant une forte texture morphologique. La propagation se faisant dans le sens long, donc le long de grains millimétriques, ceci laisse penser que l'arrêt aux lignes triples n'est pas responsable de l'écart entre vitesse de clivage et vitesse en fragilisation par l'hydrogène. C'est donc bien le mécanisme de rupture lui-même qui est lent.

Enfin, il est important de retenir que la **vitesse de propagation intergranulaire maximale atteinte est de l'ordre de 10^{-4} mms $^{-1}$. Au delà, la rupture est ductile**. Une transition intergranulaire fragile-ductile correspond donc à $\bar{V} \sim 10^{-4}$ mms $^{-1}$. Dans le cas des alliages T6, il y a aussi une transition à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5}$ s $^{-1}$ de la rupture intergranulaire fragile à la rupture transgranulaire "fragile".

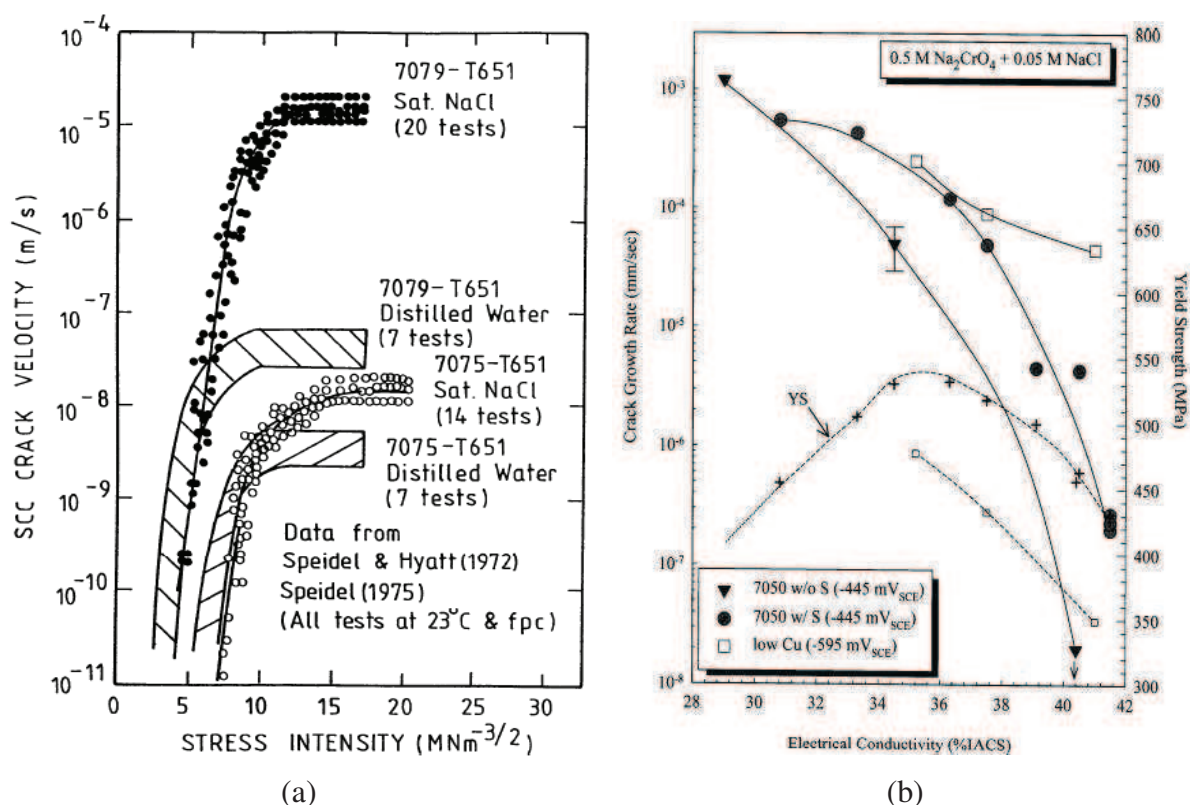


FIG. 2.42: Evolution de la vitesse de propagation de fissure de corrosion sous contrainte pour différentes nuances de la série 7xxx et pour différentes conditions [Gangloff, 2003].

2.6.3 Un problème simplifié pour les simulations numériques

A la vue des résultats expérimentaux et de la bibliographie, une problématique très simplifiée est dégagée pour les simulations numériques. L'objectif est d'amener des éléments de réponse à deux questions :

1. Pourquoi y a-t-il une transition intergranulaire fragile - ductile dans le cas du T4 à $\bar{V} \sim 10^{-4} \text{ mms}^{-1}$?

Schématiquement, il y a une compétition entre la diffusion de l'hydrogène vers la pointe et la plasticité :

- L'hydrogène mobile diffuse vers la pointe de la fissure où il est piégé au niveau du joint de grains, ce qui cause la rupture intergranulaire. Cette diffusion en cours d'essai est nécessaire : l'hydrogène ségrégé à la suite du chargement ne suffit pas pour entraîner

CHAPITRE 2. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE LA FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE DES AA7XXX

une baisse de cohésion puisque la fragilisation intergranulaire, à haute vitesse de traction, n'est pas observée.

- Quand $\dot{\epsilon}_0$ est important, la rupture est ductile comme s'il n'y avait pas d'hydrogène.

Le problème que nous souhaitons aborder n'est pas cette compétition. Il s'agit de voir si les vitesses de propagation lentes (par rapport au clivage) proviennent d'une limitation due à la diffusion de l'hydrogène vers la pointe. Autrement dit, si **la diffusion de l'hydrogène pilote la rupture**. Nous allons faire une étude numérique paramétrée où la vitesse de fissuration est imposée (chapitre 4). Les équations de la diffusion, couplées aux champs de contrainte seront intégrées. Une vitesse critique, où le nuage d'hydrogène ne suit plus l'avancée de la fissure, sera définie. Cette vitesse sera comparée à la vitesse de propagation expérimentale correspondant à la transition fragile - ductile.

2 . Pour quoi le traitement T-bis améliore la tenue à l'hydrogène ?

Les ingrédients physiques (mécanismes et éléments de la microstructure) sont nombreux. En particulier, un changement de mécanisme, avec l'apparition d'une plasticité locale importante, est vu dans le cas de T4-bis. Ce changement de mécanisme peut être lié aux dimensions de la PFZ. Nous allons laisser ces aspects de côté et nous focaliser sur **le rôle de la précipitation intergranulaire** (taille et densité).

Une simplification supplémentaire est faite : **la plasticité n'est pas considérée**, bien que son rôle soit certainement important dans des essais à $\dot{\epsilon}_0$ imposé. Le même classement entre les traitements thermiques que celui obtenu à bas $\dot{\epsilon}_0$ est attendu pour des essais à contrainte imposée, où il y aurait moins de plasticité.

La procédure expérimentale a été conçue dans l'optique de ces calculs :

- La couche de nickel permet de découpler production d'hydrogène et dissolution anodique (ce qui n'est pas le cas en CSC).
- La couche de nickel peut jouer le rôle de réservoir si le temps de chargement est suffisamment long. Suivant les traitements thermiques, les densités de précipités intragranulaires et intergranulaires ne sont pas les mêmes, les quantités d'hydrogène piégé durant le chargement cathodique ne sont donc pas les mêmes. Cependant, si le chargement dure longtemps, on peut considérer ces pièges à l'équilibre avec l'hydrogène en solution dans la matrice. Cet hydrogène, qui est mobile, peut être considéré présent dans tous les échantillons en même quantité. Cette **concentration sera appelée C_0** dans les calculs

éléments-finis. Il s'agit d'une concentration homogène initialement, issue du chargement en hydrogène statique.

- La présence d'**une entaille**, de faible dimension, permet localiser la propagation sur un plan principal. C'est cette géométrie qui est prise pour les calculs.

Dans un premier temps (chapitre 3), l'hydrogène est considéré déjà piégé et il mène à une baisse de cohésion aux niveaux des interfaces précipités-matrice. D'abord nous commençons par étudier la variation de K_I^c en fonction de la répartition des précipités intergranulaires (taille et densité) au moyen d'un modèle de zone cohésive. Dans un second temps, un problème de diffusion assistée par les contraintes est formulé. L'effet de la vitesse de déformation imposée, conduisant à une variation de la vitesse de fissuration, est analysée pour clarifier la transition entre les mode de rupture fragile et ductile. Finalement, la cinétique du piégeage de l'hydrogène le long des joints des grains par les précipités est pris en compte pour étudier l'effet de la désorption locale, suite à la décohésion prématurée des précipités. Pour cela, un flux "sortant" au niveau des précipités sera imposé, en avant de la pointe de l'entaille.

3

Modèle de la zone cohésive pour la rupture intergranulaire fragile



Introduction

La fragilisation par l'hydrogène dépend de plusieurs paramètres, particulièrement, la micro-structure traduite par la variation de la précipitation avec différents traitements thermiques, la vitesse de déformation et les conditions de chargement mécaniques, notamment la concentration des contraintes. Le processus de fragilisation par l'hydrogène suit trois étapes.

- Introduction de l'hydrogène dans le métal, par adsorption ou par voie électrochimique. Dans beaucoup de cas, l'hydrogène peut être introduit dans le réseau cristallin avant toute mise en charge du système (par exemple, lors de la fabrication).
- L'hydrogène est transporté au sein du réseau cristallin, se localisant dans les zones de concentration de contraintes présentes en pointe de fissure, à la suite de la présence d'un gradient de potentiel chimique.
- L'action conjuguée de l'hydrogène et du champ de contrainte conduit à la rupture du métal dans une zone fragilisée.

La stratégie expérimentale est conçue de manière à simplifier la compréhension du phénomène aussi bien au niveau de l'interprétation des résultats expérimentaux que de la modélisation et la simulation des phénomènes. Le chargement en hydrogène précède le chargement mécanique des éprouvettes. Les deux phases de la fragilisation sont séparées. Cette méthode justifie l'hypothèse de la préfragilisation des précipités intergranulaires qui piègent préférentiellement l'hydrogène. Notre démarche expérimentale permet également de comparer différentes microstructures grâce aux conditions communes de préchargement en hydrogène.

L'influence de l'hydrogène sur la tenue mécanique de l'alliage étudié peut être mise en évidence à partir d'essais de traction sur éprouvettes pré-entaillées, préalablement chargées ou non en hydrogène. La figure 3.1 présente les courbes contrainte - déformation obtenues en traction sur échantillons entaillés à une vitesse de déformation de $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Dans le cas d'un essai à l'air sans préchargement à l'hydrogène une limite d'élasticité d'environ 230 MPa est observée et la déformation à rupture ϵ_r est de 20 %. Avec un préchargement en hydrogène par voie électrochimique, l'effet principal est la réduction de ϵ_r d'un facteur cinq, correspondant à la fragilisation. La contrainte maximale diminue d'environ 150 MPa en présence d'hydrogène. La dégradation des propriétés mécaniques macroscopiques du métal est accompagnée par un changement de mode de rupture. L'observation des faciès de rupture au MEB-FEG montre un mode de rupture ductile avec formation de cupules dans le cas du matériau ne contenant pas d'hydrogène. En présence d'hydrogène, la rupture est majoritairement intergranulaire fragile.

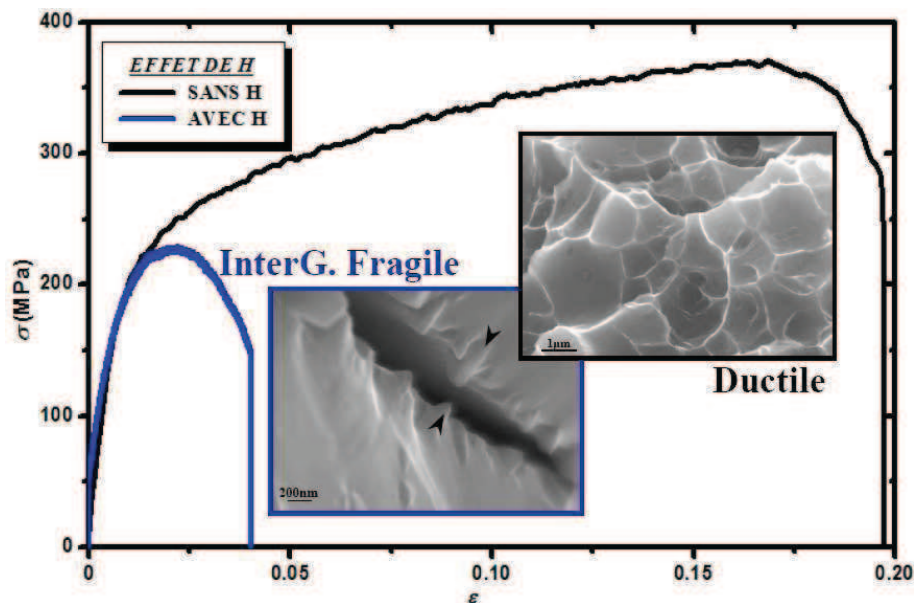


FIG. 3.1: Courbes de traction de l'alliage d'aluminium AA7108 avec et sans préchargement en hydrogène montrant la fragilisation. En présence d'hydrogène, la déformation à rupture et la contrainte maximale sont réduites. Les faciès de rupture montrent un changement du mode ductile à cupules en l'absence de l'hydrogène au mode intergranulaire fragile dans le cas de l'éprouvette préchargée en hydrogène.

Pour interpréter l'effet de la fragilisation par l'hydrogène, plusieurs mécanismes sont proposés par la littérature et notamment une interaction hydrogène-plasticité. Dans le cas des alliages d'aluminium de la série 7xxx, un effet de la précipitation intergranulaire est proposé comme origine ou du moins comme contribution à la fragilisation [Christodoulou & Flower, 1979]. Dans ce chapitre, nous évaluons quelle peut être l'influence d'une fragilisation des joints de grains sur l'effet macroscopique décrit en figure 3.1.

La sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène des alliages AA7xxx semble être étroitement liée à la microstructure. Le traitement thermomécanique induit une variation de la densité et du type des précipités, notamment l'agglomération des éléments d'alliage aux joints des grains en précipités nanométriques $MgZn_2$ (η) qui y favorise le piégeage de l'hydrogène [Unwin et al., 1969, Raghavan, 1980, Dubost & Sainfort, 1985]. Par conséquent, l'étude de la résistance des interfaces à la fissuration et l'impact de leur degré d'hétérogénéité peut être un élément clef menant à la compréhension du mécanisme de fragilisation par l'hydrogène de ces alliages.

De nombreux travaux expérimentaux menés pour dévoiler le rôle de la microstructure dans l'effet de l'hydrogène ont prouvé que les précipités riches en magnésium MgZn_2 sont des sites préférentiels pour le piégeage de l'hydrogène. La figure 3.2 est une observation de Christodoulou [Christodoulou & Flower, 1979] de la formation des bulles d'hydrogène sur un joint de grains à proximité des précipités MgZn_2 . Cette observation est en accord avec celle de Malis [Malis & Chaturvedi, 1982] qui suppose que l'hydrogène piégé au joint de grains mène à la décohésion des interfaces.

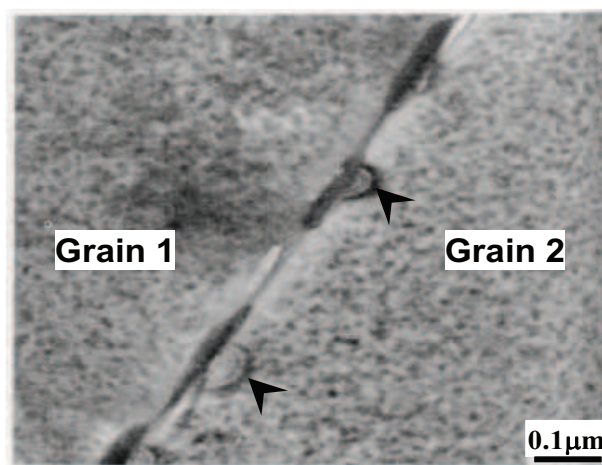


FIG. 3.2: Bulles d'hydrogène (flèches) observées au MET au voisinage des précipités intergranulaires, par Christodoulou [Christodoulou & Flower, 1979], montrant une affinité entre les précipités MgZn_2 et l'hydrogène.

L'étude approfondie de la fissuration intergranulaire du matériau et la compréhension de l'effet des précipités intergranulaires, en l'occurrence leur taille et leur densité est au coeur de ce chapitre. Nous proposons une tentative de compréhension du problème de la fragilisation du point de vue mécanique. Nous examinons plus particulièrement les conditions de la rupture des interfaces hétérogènes. Le joint de grains est formé par des ligaments d'aluminium et des précipités MgZn_2 . La taille des précipités nanométriques varie entre 40 et 200 nm. La longueur des joints de grains est variable et vaut en moyenne 20 μm.

Afin d'évaluer l'influence d'une interface fragilisée sur sa tenue mécanique, nous allons considérer une configuration simplifiée basée sur l'étude de la tenue mécanique d'un joint de grains dans lequel une fissure débouche. Le comportement des grains est considéré comme élastique.

3.1 Modélisation et analyse de la rupture intergranulaire

La configuration retenue pour l'étude de la tenue mécanique du joint de grains hétérogène est décrite schématiquement par la figure 3.3. Des modèles cohésifs, dont la forme sera explicitée par la suite, sont employés pour représenter la fissuration. Une fissure débouche le long du joint de grains, qui est sollicité en mode I. Le problème considéré correspond au schéma de droite de la figure 3.3. Le comportement des grains est supposé élastique. Une observation au MEB-FG illustre ce problème.

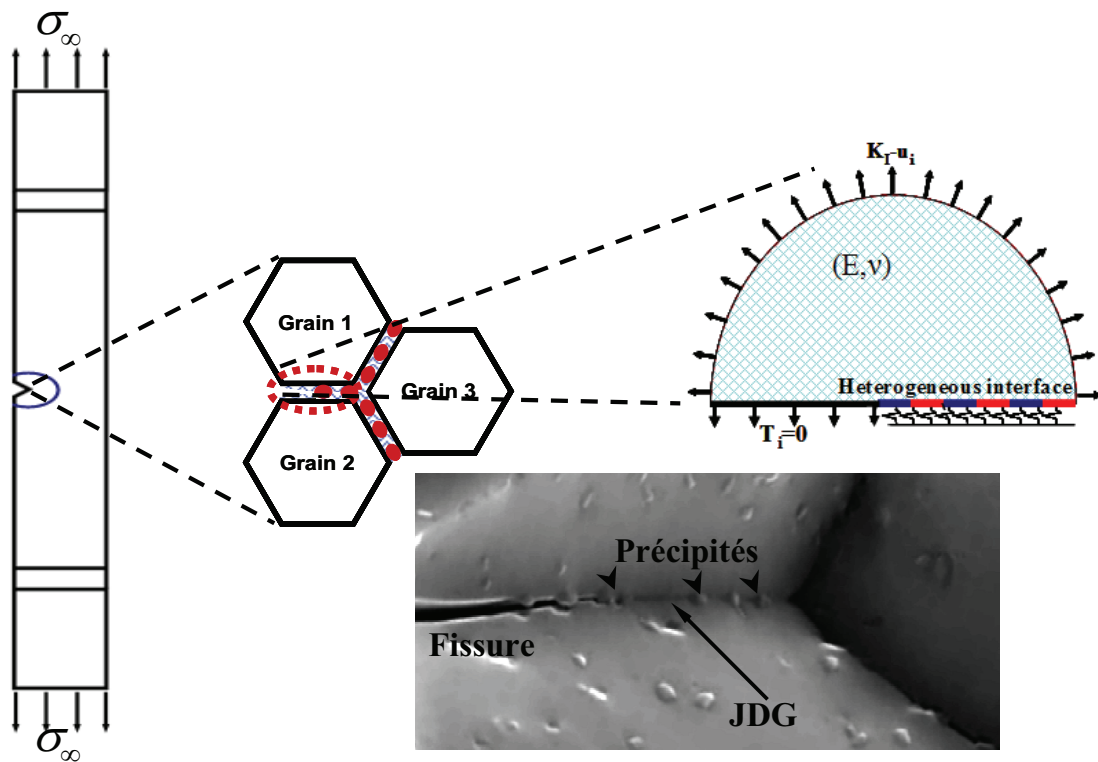


FIG. 3.3: Description schématique pour l'analyse de la ténacité du joint de grains. Fissure naturelle débouchant sur une zone cohésive représentant les ligaments d'aluminium séparés par des précipités MgZn_2 le long du plan de symétrie entre deux grains dont le comportement est linéaire élastique isotrope, sollicitées en mode I.

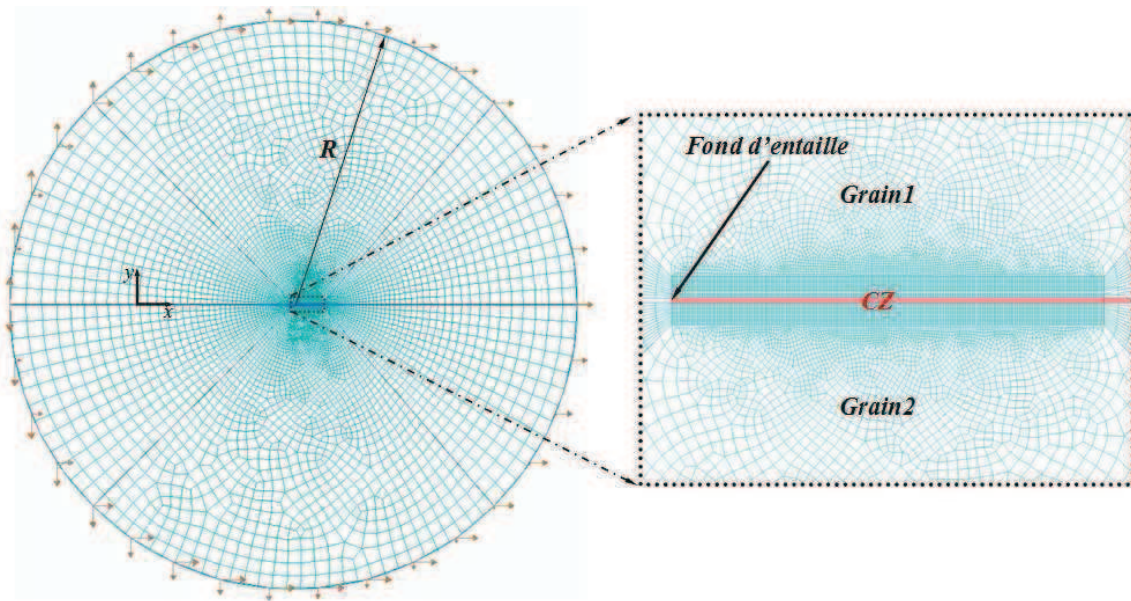
Le long du contour extérieur, le champ de déplacement singulier ci-dessous est appliqué :

$$\begin{cases} u_x = 2(1+\nu) \frac{K_I}{E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[2(1-\nu) - \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2\right], \\ u_y = 2(1+\nu) \frac{K_I}{E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[2(1-\nu) - \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2\right]. \end{cases} \quad (3.1)$$

3.1. MODÉLISATION ET ANALYSE DE LA RUPTURE INTERGRANULAIRE

K_I est le facteur d'intensité des contraintes, u_x et u_y sont les composantes du vecteur de déplacement imposé dans un repère cartésien dont l'origine est situé au fond initial d'entaille, r est la distance séparant un point quelconque de l'origine (fig. 3.4). La présente description du champ de déplacement correspond à l'hypothèse de déformation plane. Dès lors, le facteur d'intensité des contraintes (K_I) est le paramètre de chargement.

Autour du joint de grains, un maillage raffiné est utilisé telle qu'une maille fait 10 nm de longueur dans une région de 50 nm par 2 μm . Cette zone est le lieu des gradients de contraintes et de déplacement les plus élevés. Les éléments cohésifs insérés le long du joint de grains ont chacun 10 nm de longueur. Pour optimiser le temps de calcul et réduire les degrés de liberté du problème, le maillage est de plus en plus grossier en s'éloignant de la zone précédemment décrite vers les bords. De plus, la symétrie du problème au joint du grains est exploitée dans les calculs.



Fissure : $x < 0$

CZ : $x \geq 0$ et $y = 0$

FIG. 3.4: Description schématique du problème de rupture et agrandissement montrant le maillage autour de l'entaille naturelle. La longueur des éléments "cohésifs" et du "matériau" voisin de l'entaille le long du chemin de propagation est de 10 nm.

Deux cas de référence sont d'abord étudiés. Le premier consiste à un joint de grains homogène sans précipités représentant une interface aluminium-aluminium. Un second est supposé

CHAPITRE 3. MODÈLE DE LA ZONE COHÉSIVE POUR LA RUPTURE INTERGRANULAIRE FRAGILE

simuler un joint couvert à 100 % par des précipités (cas d'une précipitation continue le long de l'interface). La réponse de l'interface est analysée pour un chargement monotone.

3.1.1 Modèle cohésif pour la fissuration

Les cas de référence correspondant aux interfaces homogènes sont caractérisés par l'utilisation d'une zone cohésive uniforme le long du joint de grains. La zone cohésive est empruntée à Needleman [Xu & Needleman, 1994]. La forme contrainte - ouverture en mode I est représentée par la figure 3.5.

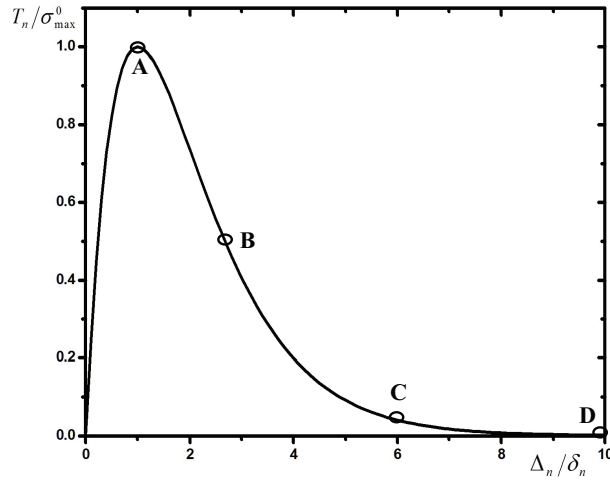


FIG. 3.5: Comportement de la zone cohésive utilisée pour décrire la décohésion des ligaments d'Aluminium. Relation contrainte-ouverture dans le cas d'une interface homogène.

L'aire de la surface sous la courbe $T_n - \Delta_n$ représente le travail mécanique nécessaire à la rupture de la zone cohésive. A ce travail correspond une énergie de décohésion dont l'expression est la suivante :

$$\phi_{decoh} = \sigma_{max}^0 \delta_n \exp(1). \quad (3.2)$$

Les paramètres σ_{max}^0 et δ_n sont caractéristiques de l'interface étudiée. La contrainte σ_{max}^0 est le seuil à partir duquel la décohésion s'amorce.

Au cours d'un endommagement monotone, la zone cohésive en fond d'entaille atteint A (fig. 3.5), moment à partir duquel la décohésion débute, se poursuit en B jusqu'à C où l'apparition de fissure est considérée. En C, un saut de déplacement $\Delta_n = 6 \times \delta_n$ et une traction $T_n = 0$ sont observés. Dans le cas d'un modèle cohésif pour les matériaux métalliques [Needleman, 1987],

3.1. MODÉLISATION ET ANALYSE DE LA RUPTURE INTERGRANULAIRE

les valeurs caractéristiques $\sigma_{max}^0 = 1$ GPa et $\delta_n = 1$ nm correspondant à l'apparition d'une fissure pour une ouverture critique de $6 \times \delta_n$ et $\phi_{decoh} = 2,7$ Jm⁻² sont employées. Cette estimation est en accord avec l'ordre de grandeur de l'énergie de décohésion par clivage dans un monocristal, qui varie entre 1 et 10 Jm⁻². La ténacité critique théorique K_I^{cr} correspondant au matériau étudié dont le module de Young E vaut 70 GPa et le coefficient de Poisson ν vaut 0,33 est estimée à $0,46$ MPa \sqrt{m} . Rappelons qu'il s'agit d'un comportement modélisé élastique linéaire, sans dissipation plastique.

Sur la figure 3.6, la courbe de résistance à la propagation de fissure ($K_I = f(\Delta a)$) est reportée. Les points (A), (B) et (C) dont les coordonnées sur la courbe traction-ouverture sont données par la figure. 3.5 montrent l'accroissement du niveau du facteur d'intensité des contraintes au cours de la décohésion. La portion de la courbe située entre (C) et (D) (fig. 3.6) montre que la propagation de la fissure a lieu pour $K_I = 0,46$ MPa \sqrt{m} . Dès que la propagation est déclenchée, elle se poursuit à niveau de chargement quasiment constant. Ainsi, la ténacité est définie dans les simulations : l'instant à partir duquel l'amorçage de la propagation a lieu.

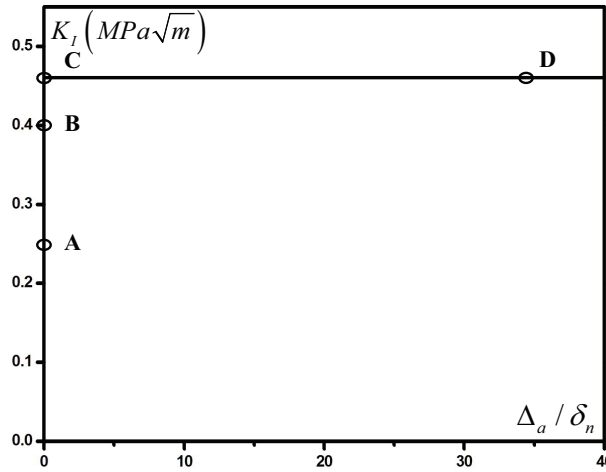


FIG. 3.6: Courbe de résistance à la fissuration montrant la variation du chargement appliqué en terme de K_I au cours de la fissuration.

Les cartes représentatives de la répartition de la contrainte moyenne au cours de la décohésion de l'interface homogène et pendant la propagation de la fissure sont reportées dans la figure 3.7. Le maximum de contrainte est, initialement, concentré autour du fond d'entaille à l'amorçage de la décohésion (A). Au cours de la décohésion, le maximum se déplace le long de l'interface jusqu'à la rupture totale du premier élément cohésif (C). De proche en proche,

CHAPITRE 3. MODÈLE DE LA ZONE COHÉSIVE POUR LA RUPTURE INTERGRANULAIRE FRAGILE

ce mécanisme continue. Entre la position du maximum de contrainte en (A) et celle en (C), l'étendue de la zone cohésive peut être mesurée.

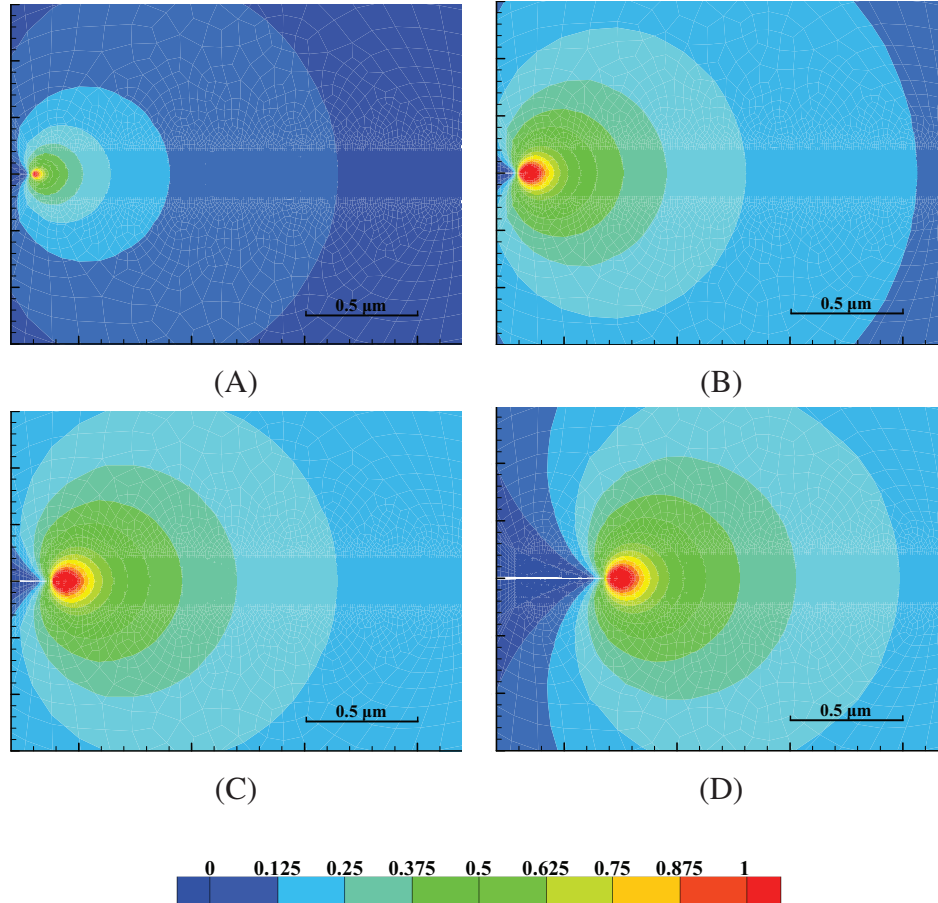


FIG. 3.7: Interface homogène. Répartition des contraintes moyennes σ_m normalisées par σ_{max}^0 aux différentes étapes du processus de la fissuration. (A), (B) et (C) au cours de la décohésion au fond d'entaille et jusqu'à l'amorçage de la propagation de la fissure et (D) au cours de la propagation.

L'étendue de la "process zone" de cohésion va de l'amorçage à l'apparition de fissure localement (fig. 3.8), lorsque l'ouverture vaut $\Delta_n^{cr} = 6$ nm. L'étendue de la zone cohésive représente la zone au sein de laquelle le mécanisme de fissuration a lieu. La définition de cette zone est importante pour la discrétisation en éléments cohésifs. Le sens physique des paramètres de la zone cohésive et la représentativité des résultats obtenue en dépendent.

3.1. MODÉLISATION ET ANALYSE DE LA RUPTURE INTERGRANULAIRE

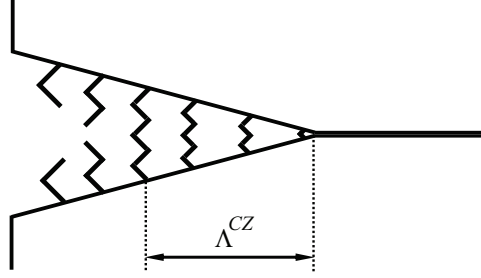


FIG. 3.8: Représentation schématique de la décohéson de l'interface. Ouverture cumulée dans le sens normal à l'interface induite par le champs de déplacement imposé. Process zone définie, dans le sens de la propagation de la fissure, entre le premier point engagé dans le processus de fissuration ($\Delta_n = 6 \text{ nm}$, $T^n = 0$) et le premier point de l'interface encore intègre ($\Delta_n = 0 \text{ nm}$, $T^n = 0$).

Une estimation analytique de l'étendue de la zone cohésive Λ^{CZ} telle que présentée par Rice [Rice, 1980] s'écrit en fonction des paramètres du problème de la manière suivante :

$$\Lambda^{CZ} = 9\pi/32 (K_I^{cr} / \sigma_0^{max})^2. \quad (3.3)$$

Dans le cas présent où $K_I^{cr} = 0,46 \text{ MPa}\sqrt{m}$ et $\sigma_0^{max} = 1 \text{ GPa}$, la taille de la process zone est $\approx 190 \text{ nm}$. Cet estimation est en bon accord avec la taille obtenue par les calculs numériques (fig. 3.9). Il est également intéressant de souligner le fait que la taille de la process zone est comparable à la taille des précipités nanométriques MgZn_2 : entre 40 et 200 nm.

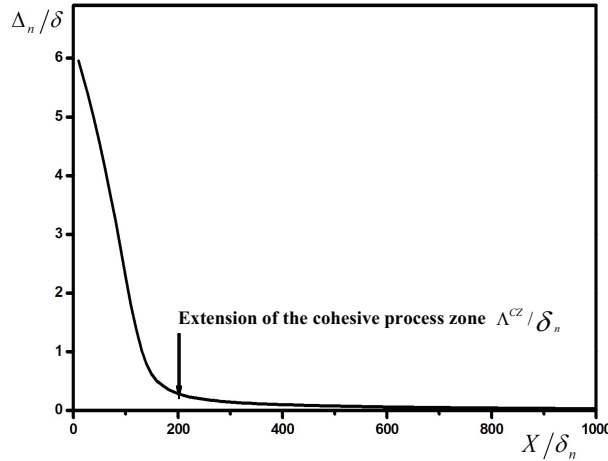


FIG. 3.9: Profil d'ouverture de la zone cohésive à l'amorçage de la propagation de fissure. L'étendue de la zone cohésive est conforme à la fois à l'estimation analytique [Rice, 1980] et à la gamme pour laquelle l'effet de taille est observé.

3.2 Influence des précipités fragilisants sur la cohésion du joint de grains

3.2.1 Modélisation de l'interface hétérogène

Dans le cas de l'alliage étudié (AA7108), les observations expérimentales montrent que les joints des grains sont hétérogènes. Ils sont formés par des ligaments d'aluminium et des précipités dont la densité et la taille varient en fonction du traitement thermique. Le piégeage d'hydrogène par les précipités réduit la cohésion précipité - grains. La réduction de l'énergie de cohésion se traduit par une réduction de la contrainte critique à la décohésion des précipités σ_{max}^{prc} . Pour évaluer l'amplitude de réduction de la tenue mécanique du joint de grains, la configuration suivante est considérée : le matériau est préchargé en hydrogène et ainsi, la cohésion des précipités est réduite. Le choix du rapport de réduction de la contrainte est fixé au minimum de contrainte relative à l'aluminium selon le travail de Van der Ven [der Ven & Ceder, 2004], en l'occurrence, $\sigma_{max}^{prc} / \sigma_{max}^0 = 0,2$.

Pour analyser le comportement du joint de grains hétérogène préfragilisé, deux types d'éléments cohésifs sont employés. Les ligament d'aluminium gardent les propriétés définies précédemment pour l'interface homogène. Pour les précipités, la contrainte maximale est diminuée de $0,2\sigma^0$ et l'ouverture de la zone cohésive reste inchangée. Dès lors, l'énergie de séparation des précipités est cinq fois plus faible que celle des ligaments d'aluminium. La figure 3.10 montre la manière dont l'interface hétérogène est modélisée (fig. 3.10 (a)) ainsi que les propriétés des zones cohésives (fig. 3.10 (b)).

Le cas d'une fissure qui débouche dans l'interface hétérogène, entre deux grains élastiques isotropes sollicités en mode I est considéré. Le joint de grains hétérogène est supposé déboucher sur un ligament d'aluminium. Initialement, les ligaments d'aluminium et les précipités ont les mêmes tailles $L_{Al} = L_{prc}$. Différentes tailles sont testées dans le but d'explorer leurs effet sur la résistance du joint de grains à la fissuration. La taille des précipités utilisée au cours des simulations se situe dans la gamme observée expérimentalement. Elle varie entre 50 et 200 manomètres.

3.2. INFLUENCE DES PRÉCIPITÉS FRAGILISANTS SUR LA COHÉSION DU JOINT DE GRAINS

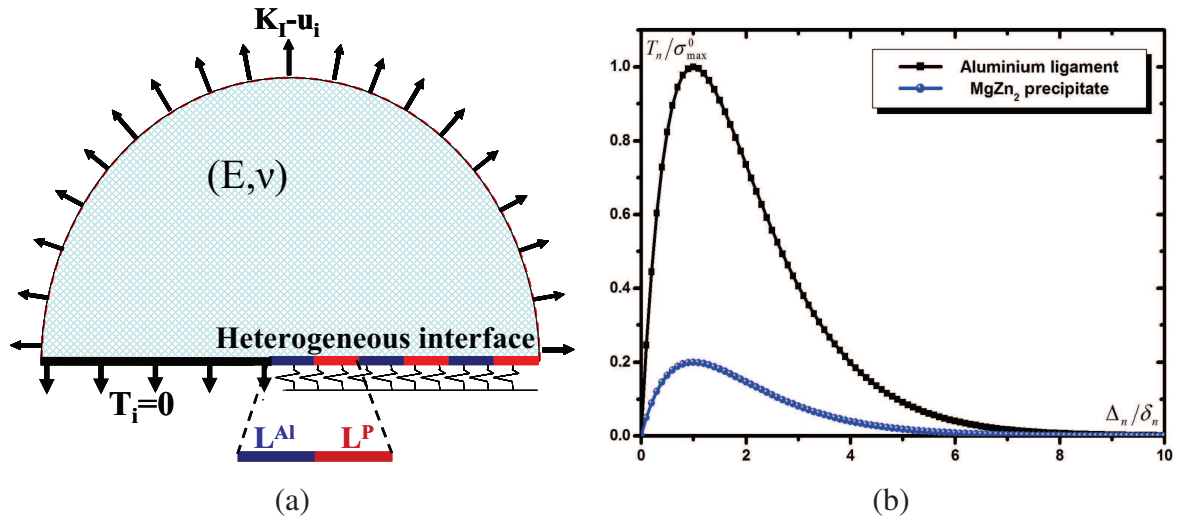


FIG. 3.10: Description schématique pour l'analyse de la ténacité du joint de grains hétérogène. Configuration analogue à l'interface homogène avec prise en compte des précipités (a). Utilisation de deux types de zones cohésives décrivant la décohésion des précipités et celle des ligaments d'aluminium (b).

3.2.2 Analyse de la tenue mécanique des joints de grains hétérogènes

La figure 3.11 montre la répartition de la contrainte moyenne normalisée par σ_{max}^0 dans le cas de l'interface hétérogène, pour différentes tailles de précipités et de ligaments d'aluminium, à densité surfacique égale. Dans le cas où $L_{Al} = L_{prc} = 50$ nm, la répartition des contraintes est hétérogène le long de l'interface avec des concentrations au niveau des ligaments d'aluminium. En effet, dès l'amorçage de la décohésion au niveau du premier ligament d'aluminium (A), l'engagement d'autres ligaments dans le processus de décohésion est observé. Ce constat est d'autant plus remarquable que l'ouverture de la zone cohésive augmente (B). Tout au long de la rupture du joint de grains homogène, le maximum de la contrainte, indice de l'amorçage de la décohésion, est concentré à la pointe de la fissure. Ceci mène à une fissuration discontinue le long de l'interface. Dans le cas de l'interface hétérogène, la participation simultanée de plusieurs ligaments d'aluminium dans la décohésion est due à l'endommagement complet des précipités qui les séparent. La décohésion de l'interface aluminium/précipité donne naissance à l'apparition de fissures séparant les ligaments d'aluminium voisins. Ces fissures sont des singularités géométriques qui concentrent les contraintes.

CHAPITRE 3. MODÈLE DE LA ZONE COHÉSIVE POUR LA RUPTURE INTERGRANULAIRE FRAGILE

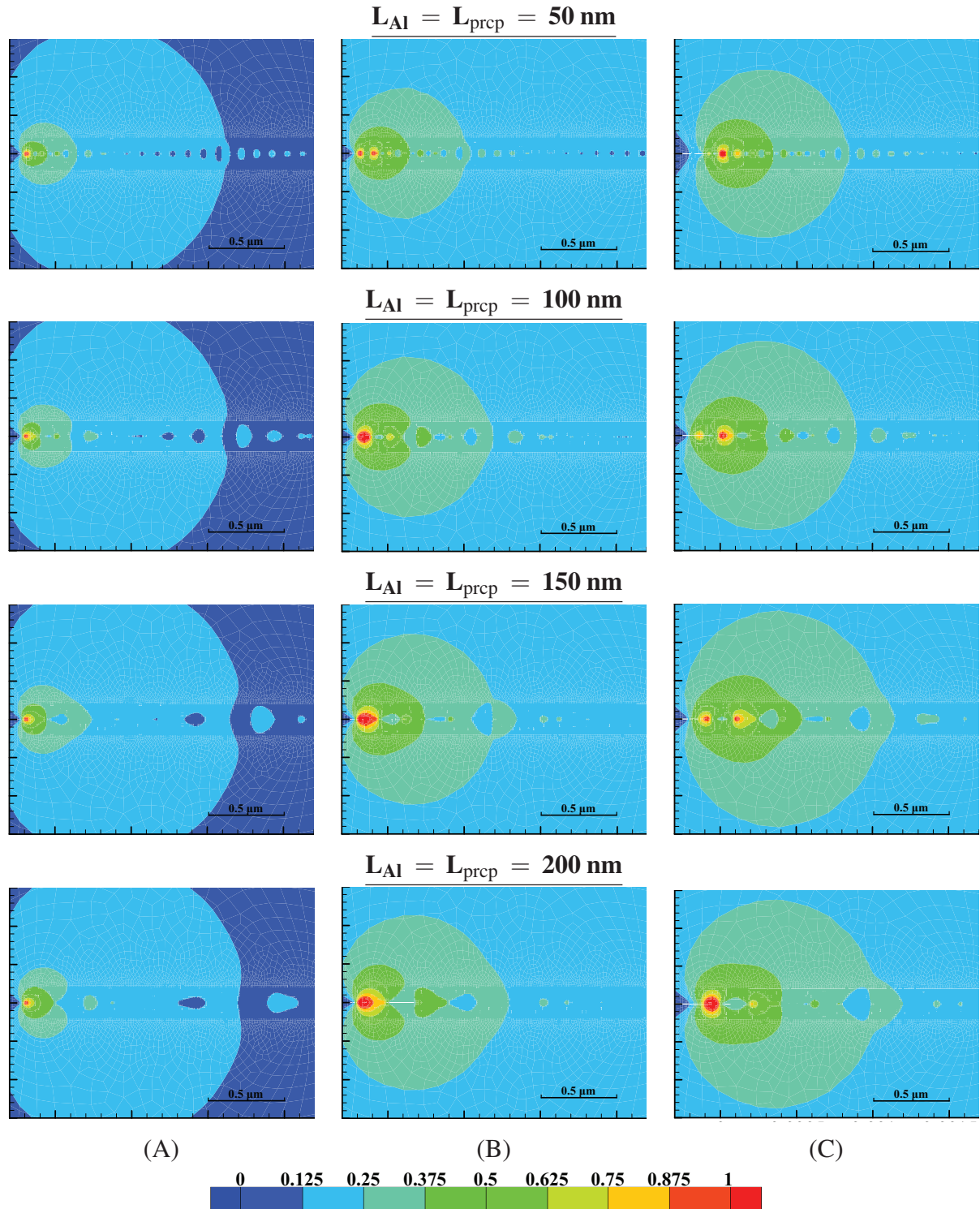


FIG. 3.11: Distributions de la contrainte moyenne normalisée par la contrainte maximale de traction σ_{max}^0 relatives aux différentes tailles de ligament d'aluminium et de précipités égaux. (A), (B), (C) correspondent respectivement à l'amorçage de la décohésion, durant la décohésion à $\sigma_{max}^0/2$ au fond d'entaille et à l'amorçage de la propagation de la fissure, tels que montrés sur la courbe contrainte-ouverture (fig. 3.5 (b)).

3.2. INFLUENCE DES PRÉCIPITÉS FRAGILISANTS SUR LA COHÉSION DU JOINT DE GRAINS

Les interfaces telles que $L_{Al} = L_{prc} \leq 150$ nm montrent le même comportement au cours de la décohésion que le cas précédemment discuté. Cependant, un retard relatif de l'engagement du second ligament d'aluminium dans le mécanisme de la décohésion apparaît quand la taille des ligaments augmente. Cette augmentation mène à la disparition de ce mécanisme dans le cas de $L_{Al} = L_{prc} = 200$ nm. Dans ce dernier cas, la répartition des contraintes est similaire à celle de l'interface homogène (fig. 3.7).

3.2.3 Influence de la précipitation sur la résistance à la fissuration

Le tracé de la variation de la ténacité normalisée par la ténacité de l'interface homogène aluminium - aluminium K_0^{cr} relative aux différentes tailles de ligaments - précipités étudiées est présentée par la figure 3.12. La ténacité de l'interface hétérogène est comparée à celles des interfaces homogènes dont la première représente le joint de grains sans précipités et la seconde est une interface dont les précipités sont continus. Ces courbes prouvent que la ténacité diminue quand la taille des précipités et des ligaments d'aluminium diminue. Le maximum de réduction est observé pour 50 nm. Cette réduction vaut $\sim 16\%$. Une réduction de $\sim 10\%$ est notée pour le cas de 100 nm et devient presque négligeable dans le cas de 200 nm. L'augmentation de la taille des précipités et des ligaments d'aluminium ramène la ténacité à des valeurs comparables au cas de l'interface homogène sans précipités.

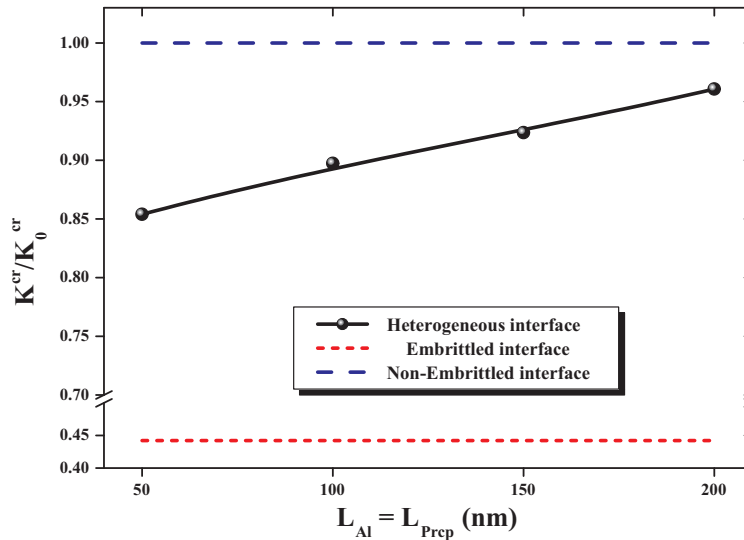


FIG. 3.12: Variation de la ténacité critique à l'amorçage de la propagation de la fissure K^{cr} dans le cas de l'interface hétérogène normalisée par celle relative à l'interface homogène K_0^{cr} . Effet de l'hétérogénéité aux tailles des précipités et des ligaments d'aluminium égales.

CHAPITRE 3. MODÈLE DE LA ZONE COHÉSIVE POUR LA RUPTURE INTERGRANULAIRE FRAGILE

Dans le cas le plus favorable à la fragilisation $L_{Al} = L_{prc} \leq 50$ nm, à la réduction de la ténacité de ~ 16 % correspond une réduction de l'énergie de décohésion de l'ordre de ~ 30 %. Par conséquent, il est possible de proposer une interface homogène effective équivalente à l'interface hétérogène caractérisée par la même énergie de décohésion mais dont la contrainte maximale à l'amorçage de la décohésion σ_{max}^{eff} prend en considération la réduction de l'énergie de décohésion :

$$\phi_{decoh} = \sigma_{max}^{eff} \delta_n \exp(1) = (K_I^{cr})^2 / E', \quad (3.4)$$

tel que $\sigma_{max}^{eff} = 0,7 \times \sigma_{max}^0$, tout en gardant les mêmes propriétés d'ouverture de la zone cohésive.

Pour étudier séparément l'effet de taille des ligaments d'aluminium et des précipités, il est intéressant de faire varier ces quantités de manière séparée. Des calculs sont menés en fixant la taille de l'un des constituant du joint de grains et en modifiant celle de l'autre. Les combinaisons testées sont basées sur les quatre dimensions précédentes 50, 100, 150 et 200 nm. Le même raisonnement est adopté pour l'analyse de l'effet de taille sur la ténacité. Les courbes de la figure 3.13 rassemblent les prédictions de ténacité quand les tailles des précipités et des ligaments d'aluminium varient. L'axe des abscisses représente la taille des précipités. Chaque courbe est relative à une taille donnée des ligaments d'aluminium.

Les ténacités prédites pour différentes interfaces hétérogènes révèlent l'influence de la taille des précipités sur la ténacité (fig. 3.13). En effet, le niveau le plus bas de ténacité est obtenue pour des précipités de taille maximale $L_{prc} = 200$ nm. A l'inverse, l'augmentation de la taille des ligaments d'aluminium permet de maintenir la ténacité proche d'un niveau maximum. A la taille maximale de ligaments d'aluminium $L_{Al} = 200$ nm correspond la ténacité la plus élevée. Il apparaît que l'interface ayant une densité élevée de précipités, en dépit des ligaments d'aluminium, est la plus vulnérable à la fissuration. Une densité de précipités élevée est obtenue en augmentant la taille des précipités et en diminuant celle des ligaments d'aluminium. Dans le cas des ligaments d'aluminium de taille $L_{Al} = 200$ nm et des précipités de taille $L_{prc} = 200$ nm, la ténacité est réduite de ~ 23 %. En l'occurrence, $K_I^{cr} \approx 0,77 K_0^{cr}$. Cette réduction est équivalente à une diminution de l'énergie de décohésion de ~ 40 %. Ce qui revient à un problème analogue à une interface homogène avec $\sigma_{max}^{eff} \approx 0,6 \sigma_{max}^0$.

Ces prédictions montrent que dans le cas d'un joint de grains hétérogène telle que les précipités sont répartis de manière quasi-continue avec $L_{prc} = 200$ nm et $L_{Al} = 50$ nm, la résistance à la propagation de fissure est réduite. Dans le cas de faible densité de précipitation, l'interface semble bien résister à la fissuration et tend à se comporter comme l'interface homogène

non fragilisée. Cependant, la seule prise en compte de la fragilisation des interface précipités - aluminium, même dans une situation de préchargement en hydrogène induisant une importante réduction de l'énergie de cohésion $\sigma_{max}^{prc} / \sigma_{max}^0 = 0,2$, semble être insuffisante pour expliquer les taux de fragilisation observés expérimentalement.

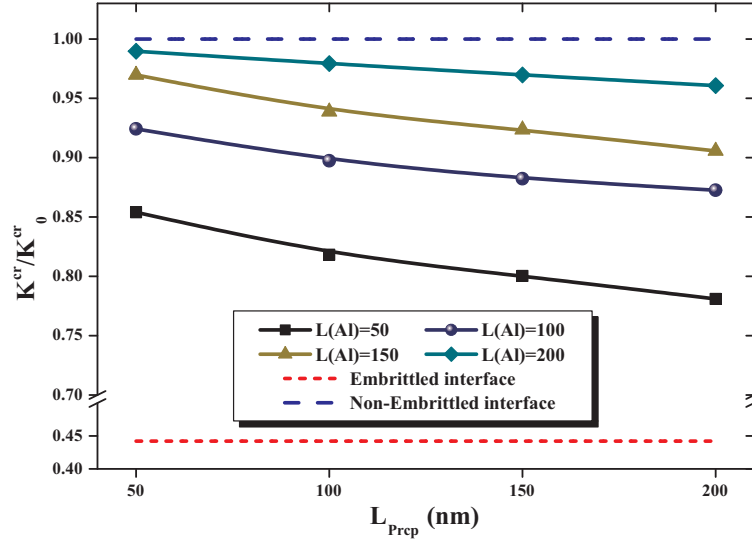


FIG. 3.13: Variation de la ténacité critique à l'amorçage de la propagation de la fissure K_I^{cr} dans le cas de l'interface hétérogène normalisée par celle relative à l'interface homogène K_0^{cr} . Effet de la variation du rapport entre la taille des précipités et celle des ligaments d'aluminium. Sur l'axe des abscisses, varie la taille des précipités et pour chaque courbe, la taille des ligaments d'aluminium est fixe.

Dans cette étude, seules les interfaces précipités - aluminium sont supposées être fragilisées par l'hydrogène. Les interfaces aluminium - aluminium sont supposées insensibles à l'hydrogène, qui serait capté par les précipités. De plus, le comportement mécanique des grains est considéré élastique isotrope. L'analyse de l'effet de l'hydrogène est postérieure à la diffusion. L'hydrogène est considéré diffuser dans l'alliage et être piégé par les hétérogénéités avant le chargement mécanique. Ces hypothèses, utiles pour la simplification du problème, ignorent plusieurs phénomènes parmi lesquels l'influence des vitesses de diffusion et de propagation de fissure. Ces aspects seront considérés au chapitre 4.

3.3 Bilan

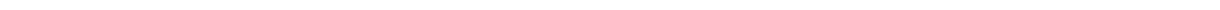
Le problème de la fragilisation par l'hydrogène est multi-échelles et multi-physique. Plusieurs phénomènes et facteurs interviennent lors des essais de fragilisation par l'hydrogène tels

CHAPITRE 3. MODÈLE DE LA ZONE COHÉSIVE POUR LA RUPTURE INTERGRANULAIRE FRAGILE

que la composition chimique, la métallurgie du matériau, le traitement thermique, le comportement du matériau, notamment la plasticité, et la composition de l'environnement. L'étude mécanique de l'effet des précipités $MgZn_2$, supposés pièges préférentiels pour l'hydrogène, conduit à altérer la tenue de l'interface. La simulation de l'interface hétérogène menée dans cette étude suppose que le joint de grains est fragilisé uniquement au niveau des précipités. L'effet de l'hydrogène piégé par les précipités est traduit par une réduction de la contrainte maximale à la décohésion d'un facteur cinq par rapport à celle relative aux ligaments d'aluminium supposés non influencés par l'hydrogène. La densité des précipités le long de joint de grains est modifiée. L'effet maximal de fragilisation du joint de grains dû au piégeage de l'hydrogène par les précipités reste limité et ne permet pas d'expliquer, seul, les résultats expérimentaux qui montrent des taux de fragilisation allant jusqu'à 100 % des faciès. La comparaison de la ténacité du joint de grains hétérogène montre qu'elle reste plus proche de l'interface homogène que de celle complètement fragilisée formée par des précipités. D'autres pistes telle que la réduction de la résistance des ligaments d'aluminium à la fragilisation par l'hydrogène semblent être une réponse à la différence entre les résultats expérimentaux et la simulation. Dès lors, la réduction de la tenue mécanique du joint de grains considéré ici ne permet pas d'expliquer la fragilisation observée expérimentalement. Au moins, le ligament d'aluminium doit être sensible à l'hydrogène pour aboutir à une réduction notable de la cohésion du joint de grains.

4

Analyse de la compétition entre vitesse de
propagation de fissure et diffusion de
l'hydrogène



Introduction

Les résultats expérimentaux présentés au chapitre 2 montrent une influence de la vitesse de déformation macroscopique imposée sur le mode de rupture. A partir des échantillons pré-entailés dont le rayon d'entaille et la profondeur valent successivement $50\ \mu\text{m}$ et $100\ \mu\text{m}$ et préalablement chargés en hydrogène, des essais de type SENT (Single Edge Notched Specimens) sont menés pour des vitesses de déformation macroscopique ($\dot{\epsilon}_0 = \dot{l}/l_0$) variant de $5 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$ à $5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$. Quatre traitements thermiques sont appliqués. Les observations microscopiques des faciès de rupture montrent une transition, principalement, entre la rupture intergranulaire fragile et la rupture ductile apparaissant dans le cas de différents traitements avec une vitesse de déformation croissante. En particulier, dans le cas du traitement thermique T4, la rupture marque un passage d'une fragilité couvrant toute la section de $1 \times 2\ \text{mm}^2$ à une vitesse $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$ à une rupture totalement ductile à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$. A mesure que la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_0$ augmente, des faciès de rupture montrant une transition entre ces deux mécanismes de rupture sont observés. Une estimation de la vitesse de propagation de fissure à comme étant le rapport de la profondeur, sur les faciès, de la rupture en mode intergranulaire fragile l_{Int-G} par un temps à de rupture t_r montre une sensibilité à $\dot{\epsilon}_0$. L'augmentation de la vitesse de déformation macroscopique implique une augmentation de la vitesse de propagation due à la diminution du taux surfacique de la rupture fragile. En prenant une estimation macroscopique de la vitesse de fissuration selon $\dot{a} = l_0/t_R$, les mêmes observations sont obtenues avec une transition de mode de rupture du fragile au ductile pour $\dot{\epsilon} \simeq 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$, correspondant à $\dot{a} = 1\ \text{mms}^{-1}$.

Par ailleurs, au cours du chapitre 3 dans lequel une analyse détaillée de la fragilisation des joints de grains par décohésion des interfaces hétérogènes fragilisés est présentée, il est souligné que non seulement les interfaces aluminium - précipités devraient être sensibles à l'hydrogène mais également les interfaces aluminium - aluminium pour rendre compte d'un effet notable de fragilisation.

Dans ce chapitre, nous tentons d'évaluer l'influence de la vitesse de déformation en termes de compétition entre vitesse de propagation de la fissure et vitesse de diffusion de l'hydrogène. En se mettant dans des conditions analogues à l'expérience, à savoir un préchargement en hydrogène à concentration initiale C_0 , une répartition initiale correspondant au niveau de chargement précédant la propagation de la fissure est considérée. Des vitesses de propagation de fissure, dont les valeurs sont prises dans la gamme obtenue expérimentalement, sont imposées. Deux valeurs de coefficient de diffusion sont prises en compte correspondant à la gamme

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

de valeurs reportée dans la littérature [Young & Scully, 1998]. Dans un premier temps, le cas d'une interface homogène est traité. Par la suite, le cas des interfaces hétérogènes est analysé. La désorption par la pointe et les lèvres de la fissure est supposée nulle.

Nous commençons par la présentation du modèle numérique et des équations mises en jeu pour étudier le problème de la fragilisation à partir de la diffusion d'hydrogène assistée par la contrainte. Ensuite, nous analysons l'impact des variables étudiées, à savoir la vitesse de déformation, la diffusivité et l'état microstructural des interfaces. Enfin, nous essayons de discuter les résultats numériques avec ce que montrent les expériences dans le but d'élucider l'effet de ces paramètres sur la fragilisation.

4.1 Formulation du problème mécanique sous Abaqus

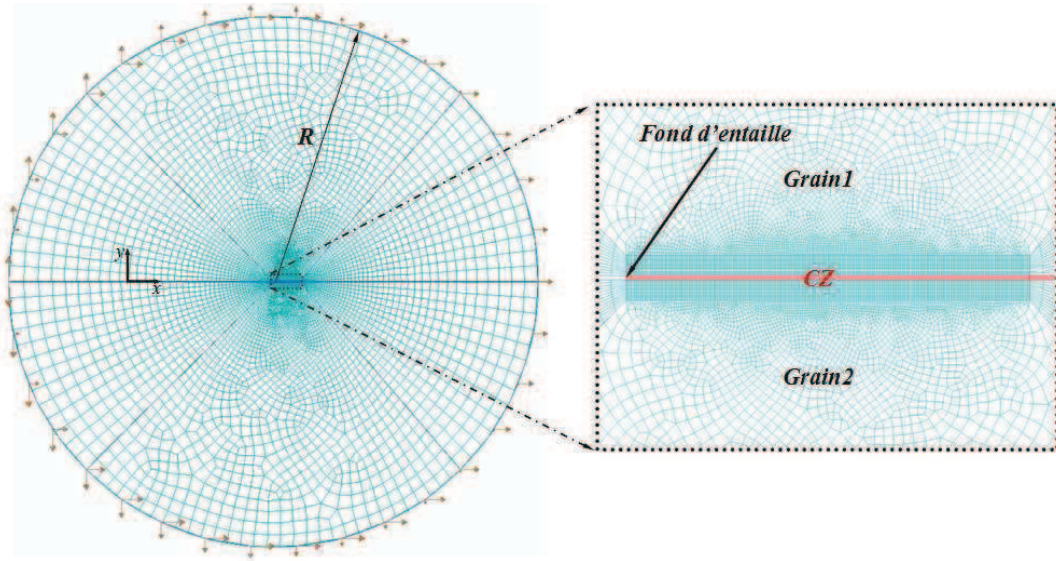
4.1.1 Configuration étudiée : Rupture intergranulaire en mode I

Afin d'étudier la compétition entre la vitesse de propagation de fissure et la vitesse de diffusion de l'hydrogène au cours du chargement mécanique, un problème $2D$ de rupture en mode I en déformation plane analogue à celui présenté au cours du chapitre 2 est formulé. Une entaille naturelle débouche entre deux grains élastiques linéaires isotropes ($E = 70$ GPa, $\nu = 0,33$). Des zones cohésives (CZ) sont insérées le long du joint de grains sollicité en mode I . Une analyse sous l'hypothèse de déformation plane en plasticité confinée est menée et décrite schématiquement en fig. 4.1.

Le long du pourtour de rayon R , centrée sur la pointe de la fissure, le champ de déplacement suivant est appliqué

$$\begin{cases} u_x = 2(1+\nu) \frac{K_I}{E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[2(1-\nu) - \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2\right], \\ u_y = 2(1+\nu) \frac{K_I}{E} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \left[2(1-\nu) - \left(\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right)^2\right]. \end{cases} \quad (4.1)$$

Le long des faces de la fissure initiale ($x < 0$, $y = 0$), la traction est nulle.



Fissure : $x < 0$
 CZ : $x \geq 0$ et $y = 0$

FIG. 4.1: Description schématique du problème de rupture et agrandissement montrant le maillage autour de l'entaille initiale. La longueur des éléments cohésifs et matériau voisin de l'entaille et le long du chemin de propagation est de 10 nm.

4.1.2 Description du modèle cohésif pour la rupture intergranulaire

Les éléments cohésifs possèdent une loi de comportement de type traction-séparation qui mime mécaniquement le processus de fissuration. Dans ABAQUS, une formulation inspirée de la mécanique de l'endommagement est employée. Le niveau de dégradation est présenté par une variable D de dommage. La valeur 0 représente l'état non endommagé des éléments et la valeur 1 celui de l'endommagement total de ces éléments considérés inactifs lorsqu'une fissure apparaît localement. La figure 4.2 représente la loi de traction-séparation bilinéaire adoptée.

Cette loi traduit l'évolution de la contrainte calculée au niveau des éléments cohésifs en fonction du saut de déplacement local. Cette contrainte augmente linéairement avec une pente K_0 , rigidité initiale des éléments cohésifs. Lorsqu'elle atteint sa valeur maximale T_{max} , le déplacement effectif des éléments est atteint et la dégradation s'amorce. La dégradation totale des éléments peut être caractérisée soit par une valeur de déplacement effectif δ_f , soit par l'énergie critique de restitution de rupture G_c correspondant à l'aire sous la courbe. A l'amorçage de la décohesion, δ_0 est l'ouverture correspondante à la contrainte T_{max} . Une fois que l'ouverture

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

atteint une valeur critique δ_f , la décohésion s'achève et la fissure se propage.

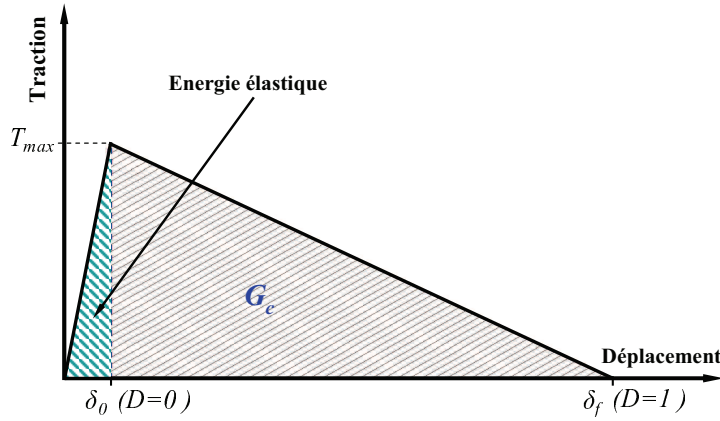


FIG. 4.2: Loi "traction-séparation" utilisée pour les éléments cohésifs.

Ce comportement est décrit grâce à une constante de rigidité reliant traction et ouverture. Le vecteur contrainte \vec{t} se décompose en deux composantes, normale \vec{t}_n et tangentielle \vec{t}_t . Compte tenu de la symétrie de chargement en mode I considérée dans cette étude, seule la composante normale \vec{t}_n est non nulle. La loi de comportement contrainte-ouverture représentant le mécanisme de fissuration fait intervenir une loi entre la traction \vec{t} et le déplacement $\vec{\delta}$. Ce dernier est exprimé dans ce cas uniquement selon le déplacement normal δ_n .

Afin de décrire la décohésion et la partie adoucissante de la relation traction-ouverture, la rigidité initiale est modifiée à l'aide d'une variable scalaire D utilisée pour représenter le niveau d'endommagement du matériau, tel que $0 \leq D \leq 1$. Les composantes des contraintes sont modifiées selon :

$$\vec{t} = (1 - D)\vec{t}^*, \quad (4.2)$$

avec

$$\vec{t}^* = K_0 \vec{\Delta} \quad (4.3)$$

la traction pour l'ouverture $\vec{\Delta}$ en l'absence d'endommagement. Le déplacement effectif δ_m est réduit à δ_n dans le cas symétrique considéré, $\delta_m = \delta_n$. Par conséquent, D est défini par

$$D = \frac{\delta_m^f (\delta_m^{max} - \delta_m^0)}{\delta_m^{max} (\delta_m^f - \delta_m^0)}, \quad (4.4)$$

4.2. FORMULATION DU PROBLÈME DE DIFFUSION ASSISTÉ PAR LA CONTRAINTE

où δ_m^{max} est le déplacement maximal atteint au cours de chargement, δ_m^f l'ouverture critique correspondant à l'apparition d'une fissure et δ_m^0 la valeur du déplacement à l'amorçage de la décohésion.

Dans ce cas d'étude pour lequel le problème est bidimensionnel et dont seule la composante normale de traction \vec{t}_n est prise en compte, l'endommagement débute pour $\langle t_n \rangle = T^{max}$. Où T^{max} est la contrainte à partir de laquelle la décohésion s'amorce. L'utilisation des crochets de Mauley $\langle \rangle$ indique que la décohésion a lieu pour un chargement local d'ouverture.

Comme cela a été souligné par Gao et Bower [Gao & Bower, 2004], le processus de décohésion est intrinsèquement instable. Pour remédier à ce problème, il est possible de mettre en oeuvre des techniques de résolution analogues à celles employées pour le flambage¹. Une solution, plus simple, est retenue et consiste à utiliser une "viscosité" afin de régulariser le problème. Elle intervient dans l'évolution de la variable D selon

$$\dot{D}_v = 1/\mu [D_v - D], \quad (4.5)$$

où μ est un temps caractéristique, D_v tendant vers D pour $(t/\mu) \rightarrow \infty$ (cf. Eq. 4.4). Une dépendance au temps dans la relation contrainte-ouverture est obtenue selon

$$\vec{t} = (1 - D_v) \vec{t}^* \quad (4.6)$$

en remplacement de l'expression 4.2. La traction sans endommagement \vec{t}^* étant définie par l'équation 4.3.

Tant que le rapport entre le temps t de simulation et μ est tel que $(t/\mu) \rightarrow \infty$, la relation traction-ouverture décrite en fig. 4.2 n'est pas affectée par cette modification. Dans la pratique, la relation contrainte-ouverture surestime la loi théorique décrite en fig. 4.2 et il convient de vérifier cette relation a posteriori.

4.2 Formulation du problème de diffusion assisté par la contrainte

Le problème de diffusion assistée par la contrainte a été formulé, dans une étude portant sur l'influence de la plasticité sur la diffusion de l'hydrogène et l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques et la fragilisation, par Sofronis [Sofronis & McMeeking, 1989].

¹Riks par exemple ou analyse en dynamique avec prise en compte des effets inertiels.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

L'hydrogène dans les sites interstitiels provoque une déformation locale ϵ_{ij}^H due à la dilatation du réseau cristallin qui s'exprime selon :

$$\epsilon_{ij}^H = 1/3 (C - C_0) \bar{V}_H \delta_{ij}, \quad (4.7)$$

tels que C_0 et C sont , respectivement, les concentrations volumiques (molm^{-3}) initiale et courante de l'hydrogène, \bar{V}_H son volume molaire partiel dans le métal représentant l'accroissement du volume du métal libre de contrainte, contenant une mole d'hydrogène et δ_{ij} le symbole de Kronecker. Cette contribution est prise en compte dans l'expression du potentiel chimique μ qui s'exprime, en présence d'un champs de contrainte σ , selon

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) - \bar{V}_H \frac{\sigma_{kk}}{3}, \quad (4.8)$$

avec μ_0 le potentiel chimique de référence de l'hydrogène, R la constante des gaz parfaits et T la température.

En fonction des composantes du tenseur de contrainte, la pression hydrostatique p a pour expression :

$$p = -\sigma_m = -tr(\sigma) = -\frac{\sigma_{kk}}{3}. \quad (4.9)$$

Le potentiel chimique devient

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) + \bar{V}_H p. \quad (4.10)$$

L'hydrogène est drainé vers les régions où le potentiel est plus bas et diffuse sous l'action du flux qui représente les gradients du potentiel chimique et s'exprime par :

$$\vec{J} = -\frac{D_H C}{RT} \vec{\nabla} \mu, \quad (4.11)$$

où D_H est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le matériau à la température T .

La substitution dans l'équation 4.11 du potentiel chimique par son expression 4.10 conduit à l'expression de la première loi de Fick qui considère la contribution de la pression hydrostatique à la diffusion de l'hydrogène

$$\vec{J} = - \left[D_H \vec{\nabla} C + \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} C \vec{\nabla} p \right], \quad (4.12)$$

4.2. FORMULATION DU PROBLÈME DE DIFFUSION ASSISTÉ PAR LA CONTRAINTE

tel que

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \vec{J}. \quad (4.13)$$

L'équation de diffusion 4.13 fait intervenir un terme lié au gradient de concentration et un autre lié au gradient de la pression hydrostatique. Ainsi, on obtient une forme de la deuxième loi de Fick qui, elle aussi, fait apparaître la pression hydrostatique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \nabla^2 C + \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} \left[C \nabla^2 p + \vec{\nabla} C \cdot \vec{\nabla} p \right]. \quad (4.14)$$

En évoquant l'équilibre statique, on a :

$$\nabla^2 \sigma_{kk} = \nabla^2 (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 0 \quad \text{et} \quad \nabla^2 p = 0. \quad (4.15)$$

Par conséquent, l'équation de diffusion devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \nabla^2 C + \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} \vec{\nabla} C \cdot \vec{\nabla} p \quad (4.16)$$

dont la forme variationnelle, dans un élément de volume Ω impliquant une fonction test C^* devient :

$$\forall C^*; \quad \int_{\Omega} C^* \frac{\partial C}{\partial t} d\Omega = \int_{\Omega} C^* D_H \nabla^2 C d\Omega + \int_{\Omega} C^* \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} \vec{\nabla} C \cdot \vec{\nabla} p d\Omega. \quad (4.17)$$

Le premier terme du membre de droite peut s'exprimer, via le théorème de Green, comme

$$\int_{\Omega} C^* \nabla^2 C d\Omega = \int_{\Gamma} C^* \frac{\partial C}{\partial n} d\Gamma - \int_{\Omega} \vec{\nabla} C^* \cdot \vec{\nabla} C d\Omega. \quad (4.18)$$

Le flux $\partial C / \partial n$ étant négligé dans le cas de la présente étude. L'équation de diffusion devient alors

$$\int_{\Omega} C^* \frac{\partial C}{\partial t} d\Omega = \int_{\Omega} \vec{\nabla} C^* D_H \vec{\nabla} C d\Omega + \int_{\Omega} C^* \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} \vec{\nabla} C \cdot \vec{\nabla} p d\Omega. \quad (4.19)$$

Discretisation spatiale

L'équation 4.19 est résolue par éléments finis. Pour cela, on utilise des éléments à trois nœuds pour l'interpolation en écrivant

$$C(x, y) = \sum_N N^N(x, y) C^N. \quad (4.20)$$

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

Avec (x, y) sont les coordonnées spatiales, $[N]$ définit les fonctions de forme et (C^N) représente la concentration nodale. Le gradient de concentration peut prendre la forme

$$\vec{\nabla} C(x, y) = [B^e] \{C\} \quad \text{avec} \quad [B^e] = [\nabla] [N^e] \quad . \quad (4.21)$$

Ceci permet d'écrire

$$[M] \{\dot{C}\} = [K] \{C\} . \quad (4.22)$$

Les matrices de masses des éléments étant

$$[M^e] = \int_{\mathcal{V}} [N]^T [N] d\mathcal{V} \quad (4.23)$$

et la matrice de rigidité est décomposée selon

$$[K^e] = [K_1^e] + [K_2^e] , \quad (4.24)$$

où

$$[K_1^e] = \int_{\mathcal{V}} [B]^T D_H [B] d\mathcal{V} , \quad (4.25)$$

et

$$[K_2^e] = \int_{\mathcal{V}} [B]^T \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} [B] [p] [N] d\mathcal{V} . \quad (4.26)$$

Discretisation temporelle

La résolution de l'équation de diffusion nécessite une discrétisation temporelle faisant intervenir une approximation par une série de Taylor de $(\{C\}_{n+1})$.

$$\{C\}_{n+1} \approx \{C\}_n + \Delta t \{\dot{C}\}_n + \theta \Delta t (\{\dot{C}\}_{n+1} - \{\dot{C}\}_n) \quad ; \quad 0 \leq \theta \leq 1. \quad (4.27)$$

Dans la pratique, $\theta = 0,5$. En avançant l'hypothèse que les opérateurs $[M]$ et $[K]$ varient peu entre t et $t + \delta t$, le système d'équation à résoudre devient :

$$[M] \{\dot{C}\}_t = [K] \{C\}_t \quad (4.28)$$

et

$$[M] \{\dot{C}\}_{t+\delta t} = [K] \{C\}_{t+\delta t} . \quad (4.29)$$

D'où

$$\{C\}_{t+\delta t} \approx \{C\}_t + \delta t \{\dot{C}\}_t + \theta \delta t (\{\dot{C}\}_{t+\delta t} - \{\dot{C}\}_t) ; \quad 0 \leq \theta \leq 1. \quad (4.30)$$

4.2. FORMULATION DU PROBLÈME DE DIFFUSION ASSISTÉ PAR LA CONTRAINTE

On obtient

$$\left(\frac{1}{\delta t} [M] + \theta [K] \right) \{C\}_{t+\delta t} = \left(\frac{1}{\delta t} [M] - (1 - \theta) [K] \right) \{C\}_t. \quad (4.31)$$

La figure 4.3 illustre schématiquement le problème de diffusion.

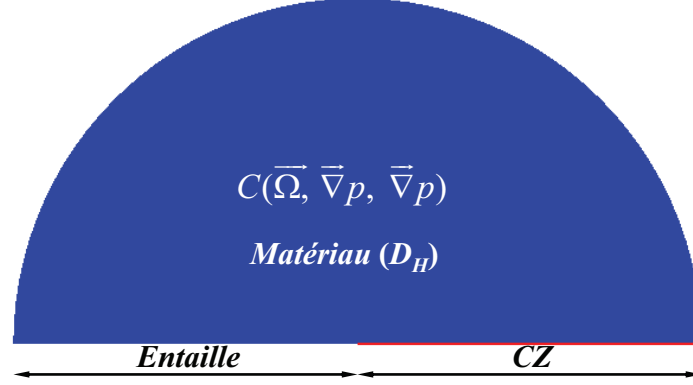


FIG. 4.3: Représentation schématique du problème de diffusion.

Le couple (Aluminium, Hydrogène) est caractérisé par un coefficient de diffusion D_H de l'hydrogène dans le matériau. Une concentration initiale C_0 analogue à celle à la fin de l'opération de chargement en hydrogène (cf. chapitre 2) est considérée. La quantité d'hydrogène est supposée uniformément répartie dans le matériau non contraint. Le matériau est supposé isolé et le flux extérieur est nul. Sous l'effet de la répartition de la pression hydrostatique p , la concentration courante C_H^p de l'hydrogène, à l'équilibre devient

$$C_H^{p,eq} = C_0 \exp(p\bar{V}_H/RT). \quad (4.32)$$

L'ensemble des équations de diffusion assisté par la contrainte figurant ci dessus sont disponibles dans ABAQUS (Module "MASS DIFFUSION"). Dans le cadre d'ABAQUS, le flux est exprimé selon

$$\vec{J} = -sD_H \vec{\nabla} (\Phi + \kappa_p p), \quad (4.33)$$

où s est la solubilité, $\Phi = C_H/s$ une concentration normalisée d'hydrogène. Le terme κ_p est le facteur de contrainte défini selon

$$\kappa_p = \frac{\bar{V}_H \Phi}{R(T - T^z)}, \quad (4.34)$$

R est la constante des gaz parfaits. T est la température et T^z une température de référence. En supposant que $s = 1$ et $T^z = 0$, la formulation précédente est retrouvée.

4.3 Compétition entre les vitesses de diffusion et de fissuration

4.3.1 Procédure pour le couplage Mécanique-Diffusion

La compétition entre vitesse de diffusion de l'hydrogène sous contrainte et vitesse de propagation de fissure sera analysée pour évaluer si un mécanisme de fragilisation répété peut avoir lieu. En d'autres termes, il s'agit d'estimer si le profil de répartition de l'hydrogène sous contrainte autour du fond d'entaille est continûment observé au cours de la propagation. Pour cela, le problème de la propagation de fissure et celui de la diffusion de l'hydrogène assistée par la contrainte sont considérés séparément pour avoir une analyse claire de chaque effet. Pour ce faire, une simulation de la fissuration en mode I est réalisée et la répartition de la pression hydrostatique $p(\vec{r}, t)$ au cours du chargement est enregistrée (dans un fichier de sortie ABAQUS) ("*fil*"). Ce fichier des données de mécanique enregistré au cours de la fissuration est employé dans le calcul de diffusion (module MASS DIFFUSION).

Dans le chapitre 2, l'étude expérimentale montre une sensibilité à la vitesse de déformation imposée sur le mécanisme de fragilisation par l'hydrogène. Le tableau 4.1 récapitule la relation observée entre la vitesse de déformation et la vitesse fissuration tracée (fig. 4.4).

Vitesse de déformation **	Vitesse de propagation intergranulaire *				Vitesse de rupture *			
	T4	T4-bis	T6	T6-bis	T4	T4-bis	T6	T6-bis
5×10^{-7}	12,5	3,75	10,3	5	12,5	10,5	15,1	10,4
1×10^{-6}	15,8	20	15,9	6,5	17,4	91	22,7	19,2
1×10^{-5}	47,5	110	74,5	43,4	125	730	196	167
1×10^{-4}	136	-	192	82,2	910	2750	1200	1370
5×10^{-4}	-	-	-	-	2500	-	4550	4030

** s^{-1}

* $\times 10^{-6} \text{ mms}^{-1}$

TAB. 4.1: Relation entre vitesses de déformation macroscopiques et vitesses de fissuration intergranulaire ou macroscopique, pour les quatre états microstructuraux étudiés.

4.3. COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION

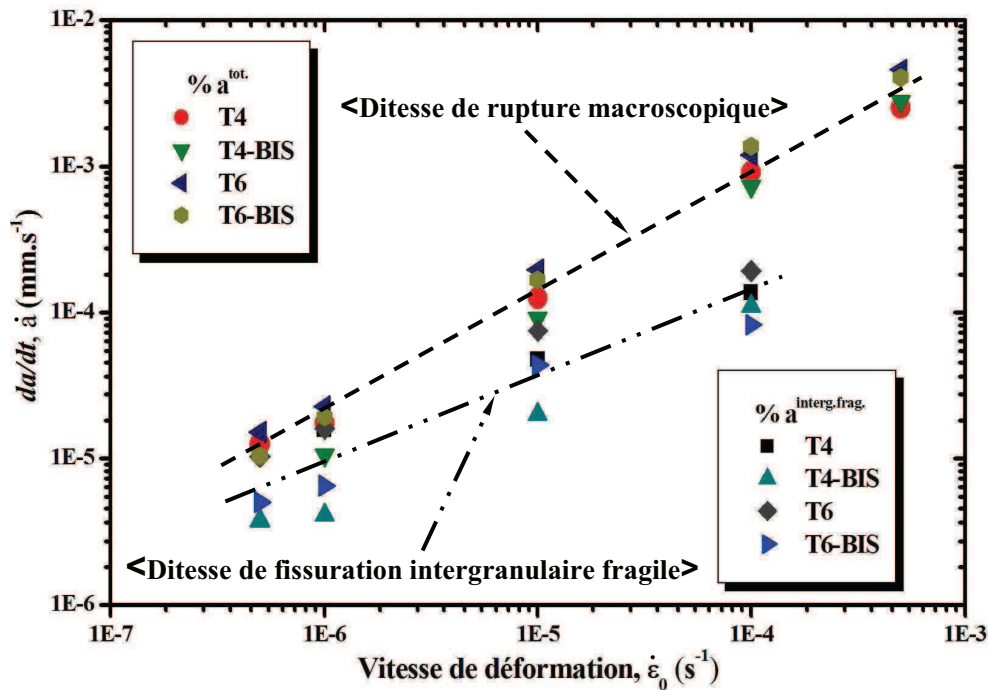


FIG. 4.4: Résultats des essais et des observations expérimentales montrant la relation entre la vitesse de déformation macroscopique et les vitesses de fissuration intergranulaire fragile ou de rupture macroscopique.

Deux types de vitesses rupture sont estimés à partir des résultats expérimentaux comme le montre la figure 4.4. La première estimation correspond à une vitesse moyenne calculée comme étant la profondeur de la zone intergranulaire fragile $a^{\text{interg. frag.}}$, sur l'épaisseur de l'éprouvette observée sur les faciès au MEB-FEG, divisée par le temps à rupture t_R . Cette vitesse sera appelée "vitesse de fissuration intergranulaire fragile". La deuxième consiste à diviser l'épaisseur totale de l'éprouvette $a^{\text{tot.}}$ par le temps à rupture t_R et sera appelée "vitesse de rupture". A faible vitesse de déformation ($5 \times 10^{-7} s^{-1}$), les vitesses de fissuration et de rupture ne diffèrent pas significativement et sont égales dans le cas de T4 ou le taux de fragilisation est de 100 %. L'écart entre ces deux types de vitesses se creuse dans le cas de vitesses de déformation supérieures à $5 \times 10^{-7} s^{-1}$. A partir de $10^{-4} s^{-1}$, les vitesses de ruptures deviennent notablement plus élevées. Il est important de noter que la définition de la vitesse de fissuration intergranulaire fragile n'est pas possible lorsque le mode de rupture est 100 % ductile.

Dans le tableau 4.2, la gamme de vitesse de \dot{a}_0 à \dot{a}_3 correspond expérimentalement aux cas où il y a apparition de rupture intergranulaire fragile sur les faciès et ces valeurs correspondent

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

à la définition de vitesse de fissuration intergranulaire. Les vitesses de rupture \dot{a}_4 , \dot{a}_5 et \dot{a}_6 sont choisies dans la plage des vitesses de rupture telles que définies ci-dessus et correspondent à un mode de rupture ductile, avec un faciès de rupture comportant majoritairement des cupules. A ces vitesses utilisés dans les simulations, les vitesses de déformation appliquées au cours des essais de tractions sur échantillons entaillés sont reportées dans ce même tableau.

Vitesses de déformation macroscopiques appliquées (s^{-1})						
5×10^{-7}	10^{-6}	5×10^{-6}	10^{-5}	5×10^{-5}	10^{-4}	5×10^{-4}
Vitesses utilisées pour les calculs ($\times 10^{-6} \text{ mms}^{-1}$)						
\dot{a}_0	\dot{a}_1	\dot{a}_2	\dot{a}_3	\dot{a}_4	\dot{a}_5	\dot{a}_6
10	15	50	150	750	1500	7500

TAB. 4.2: Vitesses de propagation, \dot{a} , appliquées au cours des calculs numériques rapportées aux vitesses de déformation macroscopiques correspondantes.

Afin d'étudier la répartition de la concentration en hydrogène au cours de la propagation, un calcul mécanique en trois étapes est défini (fig. 4.5). Un chargement mécanique jusqu'à un niveau précédant l'amorçage de la fissuration est appliqué. Il est suivi d'un palier suffisamment 'long' afin de permettre d'atteindre la concentration initiale d'équilibre $C_H^{p,eq}$ (Eq. 4.32). Enfin, un chargement est imposé dont la vitesse (\dot{K}) est ajustée pour obtenir les vitesses (\dot{a}) du tableau 4.2.

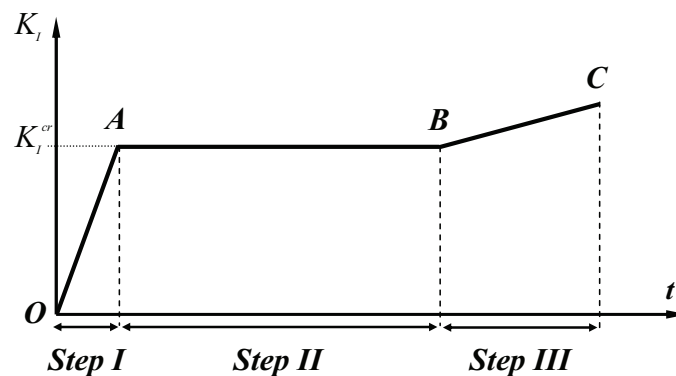


FIG. 4.5: Séquence de chargement mécanique.

4.3. COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION

En d'autres termes, en O, les contraintes sont nulles, la concentration d'hydrogène C_H est initialisée à C_0 . De O à A, le chargement jusqu'à l'amorçage de la fissuration ($K_I \lesssim K_I^{cr}$) est augmenté. Entre A et B, la charge est maintenue afin de permettre la diffusion de l'hydrogène jusqu'à l'équilibre en B (Eq. 4.32). De B à C, le chargement à \dot{K}_I correspondant à une vitesse \dot{a}_i , tel que $0 \leq i \leq 6$, est appliqué.

Les éléments cohésifs insérés entre les deux grains s'étendent sur une distance $L_{cz} = 0,2 \mu\text{m}$ comme le montre la figure 4.6. Dans les simulations, la vitesse moyenne de propagation \dot{a}_i est définie comme étant le rapport entre le temps nécessaire pour que la pointe de la fissure puisse parcourir cette distance à partir du moment de l'amorçage B par la distance L_{cz} . Cette phase correspond au "STEP III". Le chargement mécanique est imposé par la vitesse (dérivée temporelle) du facteur d'intensité de contraintes \dot{K}_I , pour imposer une quelconque valeur de vitesse \dot{a}_i .

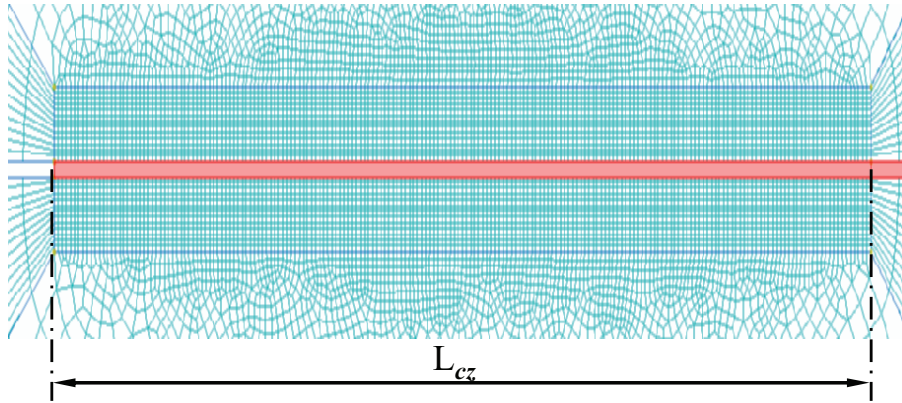


FIG. 4.6: Parcours de la fissure et calibration de la vitesse de propagation \dot{a}_i .

Pour illustrer l'influence de la répartition d'une contrainte hétérogène sur celle de la concentration d'hydrogène C_H , la figure 4.7 représente l'évolution de la pression hydrostatique et le profil de la concentration d'hydrogène au cours du temps depuis la concentration initiale, uniformément répartie, C_0 de l'état non contraint des grains jusqu'à $K \lesssim K^{cr}$ avant fissuration.

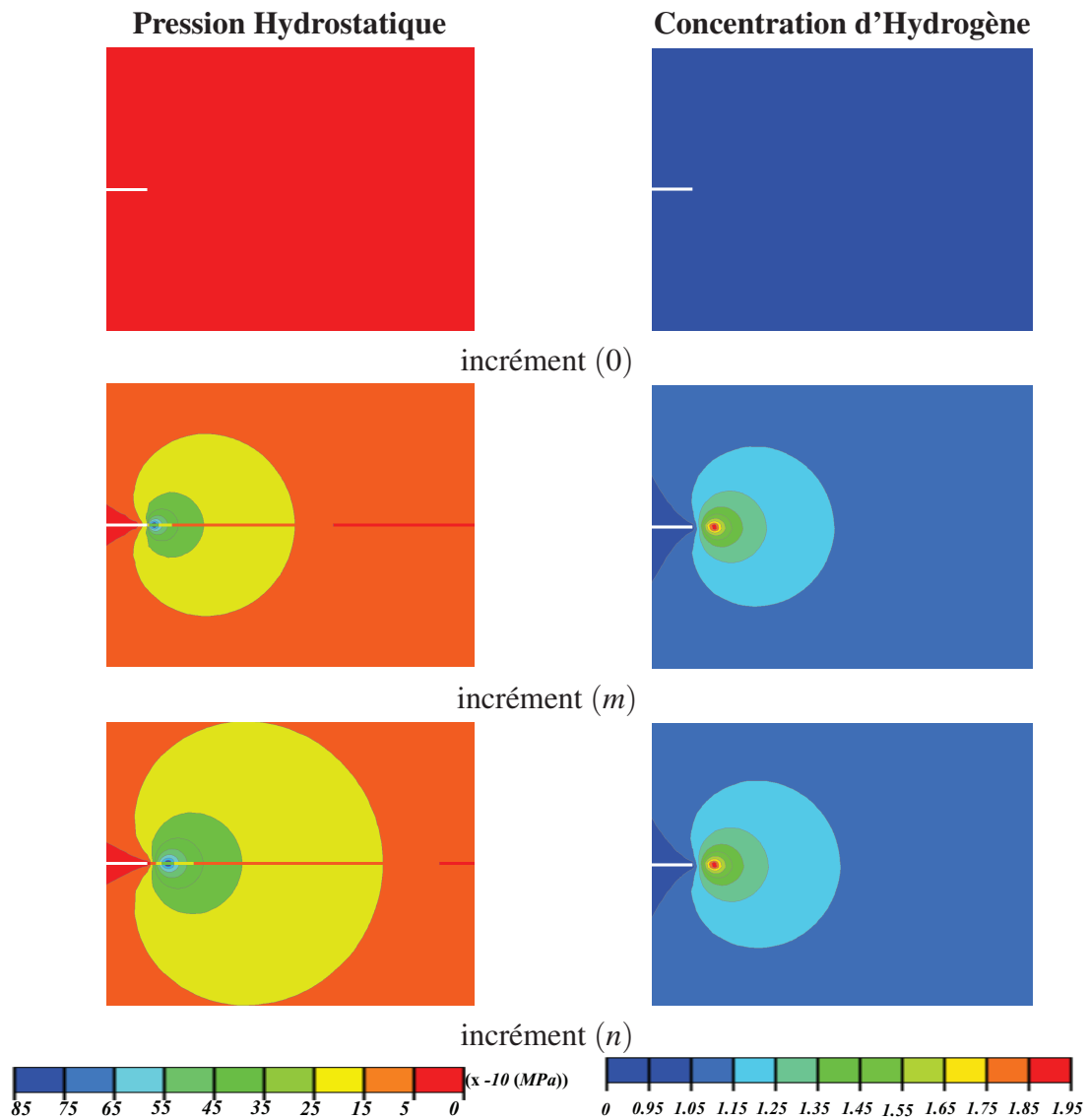


FIG. 4.7: Répartition de la concentration d'hydrogène au cours du temps : à l'instant initial (0), intermédiaire (m) et à l'équilibre (n), à un niveau de chargement précédent l'amorçage de la fissuration, $K \lesssim K^{cr}$.

4.4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION POUR UNE INTERFACE HOMOGENÈ

Le tableau 4.3 résume les paramètres utilisés pour le problème de diffusion.

T(K)	s (ppm mm N ^{-1/2})	C ₀ ^H (ppm)	κ _p	D _H (m ² s ⁻¹)	\bar{V}_H (m ³ mol ⁻¹)
300	1	10	$8,64 \times 10^{-4} \phi$	$10^{-12} - 10^{-14}$	2×10^{-6}

TAB. 4.3: Paramètres numériques du problème de diffusion.

4.4 Analyse de la compétition entre les vitesses de diffusion et de fissuration pour une interface homogène

A partir de la répartition de l'hydrogène stable, avant propagation, l'évolution de la concentration de l'hydrogène, au cours de la propagation, est étudiée. Autour de l'entaille, les contraintes se concentrent jusqu'à la contrainte de décohésion T^{max} (fig. 4.2). La concentration de contrainte autour de l'entaille provoque un gradient de pression hydrostatique qui draine l'hydrogène vers l'entaille. Cet apport d'hydrogène dû au flux engendré par les gradients de contrainte est supposé nécessaire pour déclencher le mécanisme de fragilisation. A partir de la concentration initiale d'hydrogène C_0 et de celle sous contrainte à l'équilibre $C_H^{p,eq}$ (Eq. 4.32), l'amplification de concentration d'hydrogène \mathfrak{R} , en tout point, peut être estimée selon l'équation 4.35. A la pointe de la fissure, ce facteur \mathfrak{R} vaut 1,95 avant l'amorçage de la propagation.

$$\mathfrak{R} = C_H^{p,eq}/C_0 = \exp(p\bar{V}_H/RT). \quad (4.35)$$

Sur la figure 4.8, la fissuration est simulée pour une vitesse de propagation \dot{a}_0 , la plus lente considérée. La répartition de la pression hydrostatique au cours de la propagation est reportée, ainsi que la répartition de la concentration d'hydrogène, C_H . Deux valeurs de coefficient de diffusion sont considérées, correspondant à la gamme basse de diffusivité de l'hydrogène dans les alliages d'aluminium D_H . Le facteur d'amplification de concentration d'hydrogène, \mathfrak{R} , correspond à la concentration maximale de l'hydrogène à l'endroit où le maximum de pression hydrostatique est observé. Si au cours de la fissuration la valeur de \mathfrak{R} demeure inchangée, une répartition de concentration d'hydrogène "auto-similaire" est observée au cours de la propagation, correspondant à une rupture intergranulaire fragile.

Une observation scrupuleuse des gradients de concentrations montre que **le rapport d'équilibre est satisfait à la pointe de la fissure dans le cas des deux calculs** relatifs à D_H égal à

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

$10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Cependant, une légère différence est notée au niveau de la répartition de l'hydrogène loin de la fissure. En effet, à l'équilibre avant l'amorçage de la propagation, les profils sont semblables, alors qu'un étirement derrière la position courante de la pointe de la fissure, au cours de la propagation, est observé pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. A plus faible diffusivité, la mobilité de l'hydrogène est réduite. Ceci est traduit par la traînée de l'hydrogène dans le cas de $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Le cas \dot{a}_0 , pour les deux valeurs de diffusivité, est utilisé comme référence pour les calculs à différentes vitesses de propagation. Dans ces conditions et pour cette vitesse de fissuration (\dot{a}_0), la quantité d'hydrogène drainée vers la pointe de la fissure est la même au cours de la propagation de la fissure et, à priori, suffisante pour alimenter le mécanisme de fragilisation.

4.4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION POUR UNE INTERFACE HOMOGENÈME

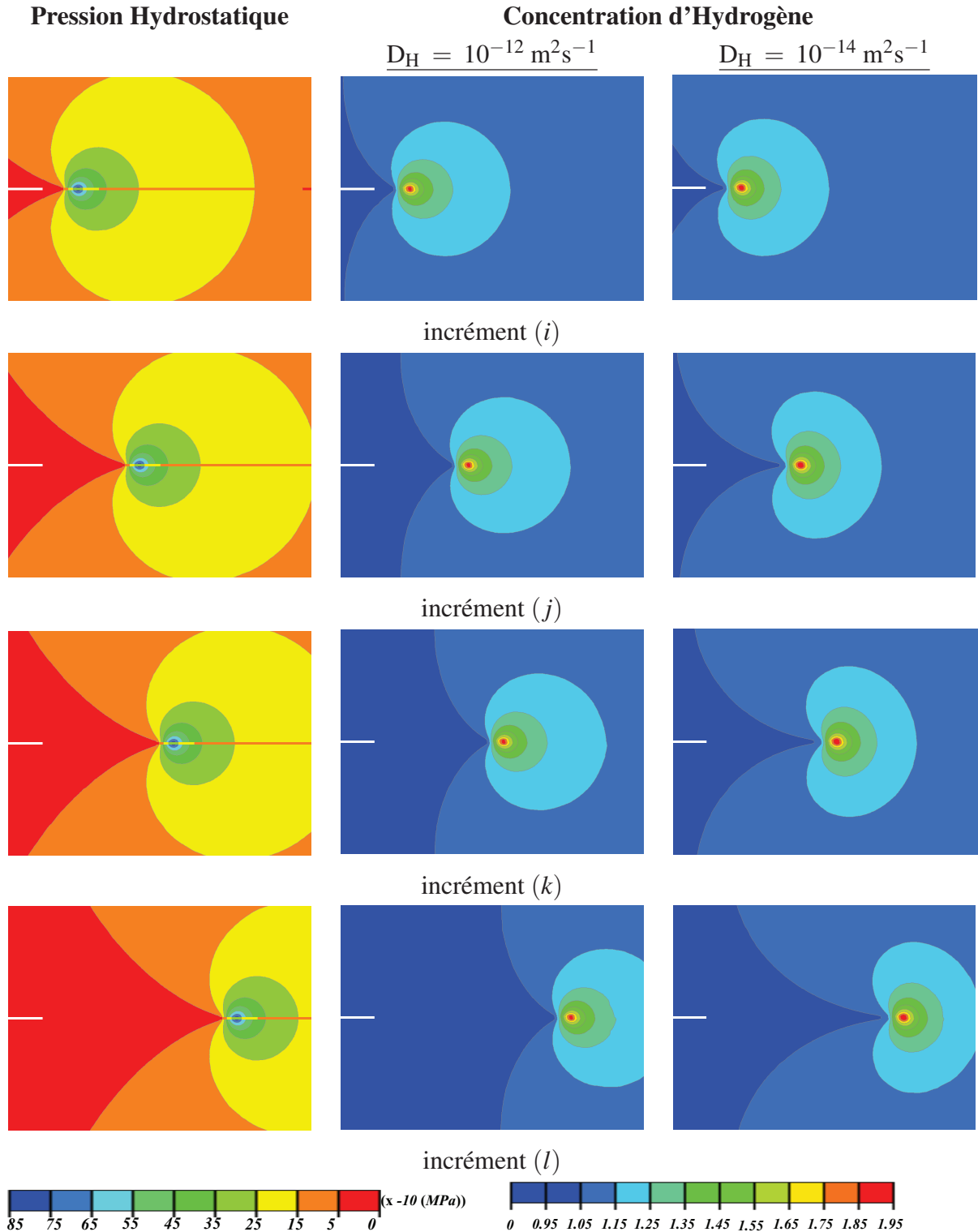


FIG. 4.8: Répartition de la pression hydrostatique et de la concentration d'hydrogène normalisée par la concentration initiale C_0 au cours de la fissuration à la vitesse \dot{a}_0 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à instants croissants (*i*, *j*, *k*, *l*) au cours de la propagation.

4.4.1 Effet de la vitesse de propagation de fissures

A présent, l'influence de la vitesse de fissuration et de la répartition $p(\vec{r}, t)$ de pression hydrostatique en espace et en temps sur celle de la concentration d'hydrogène C_H est étudiée. Le cas avec la vitesse de fissuration la plus basse \dot{a}_0 , correspondant à la vitesse de déformation macroscopique $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ pour laquelle la répartition de la concentration d'hydrogène suit celle de la pression hydrostatique au cours de l'avancée de la fissuration, est pris comme cas de référence. Les cas correspondant aux vitesses de fissuration de \dot{a}_1 à \dot{a}_6 reportées dans le tableau 4.2 pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ sont d'abord considérés.

En figure 4.9, sur la colonne de gauche, la répartition de la concentration d'hydrogène C_H pour la vitesse de référence \dot{a}_0 est reportée. La répartition de C_H , pour les vitesses \dot{a}_1 - \dot{a}_4 , est analogue à celle pour \dot{a}_0 . Une transition apparaît entre les vitesses de fissuration \dot{a}_4 et \dot{a}_5 . La répartition de C_H correspondant à \dot{a}_5 est donnée au centre de la figure 4.9. Dans ce cas, la répartition de C_H n'est plus auto-similaire au cours de la propagation. Cet effet est accentué dans le cas de \dot{a}_6 . Le même effet peut être également illustré en reportant la variation du coefficient d'amplification de la concentration d'hydrogène, \mathfrak{A} , au cours de la propagation.

La figure 4.10 représente l'évolution de la concentration C_H , au joint des grains, aux vitesses \dot{a}_0 et \dot{a}_6 pour $D_H = 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ au cours de la propagation. Chacune des courbes sur les deux figures \dot{a}_0 et \dot{a}_5 représente une séquence liée à la position de la pointe de la fissure prise à un instant de la propagation. Ces courbes montrent que la vitesse de propagation élevée \dot{a}_6 conduit à une baisse du niveau de la concentration à la pointe et une répartition de la concentration d'hydrogène qui s'écarte de celle à la configuration d'équilibre donnée par l'équation 4.32 et conforme à l'évolution de la concentration observée en fig. 4.9(\dot{a}_0). Cependant, les faibles vitesses favorisent le maintien de l'équilibre, et ce jusqu'à \dot{a}_4 . La mobilité de l'hydrogène dans le métal, caractérisée par le coefficient de diffusion, dépend de la température mais aussi de la microstructure. Les précipités formés dans la matrice ou dans les joints de grains influencent également le mouvement des atomes d'hydrogène et la plasticité. Pour étudier ce paramètre, des calculs avec un coefficient de diffusion effectif égal à $10^{-14} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ analogues à ceux pour $D_H = 10^{-12} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ sont menés.

4.4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION POUR UNE INTERFACE HOMOGENÈME

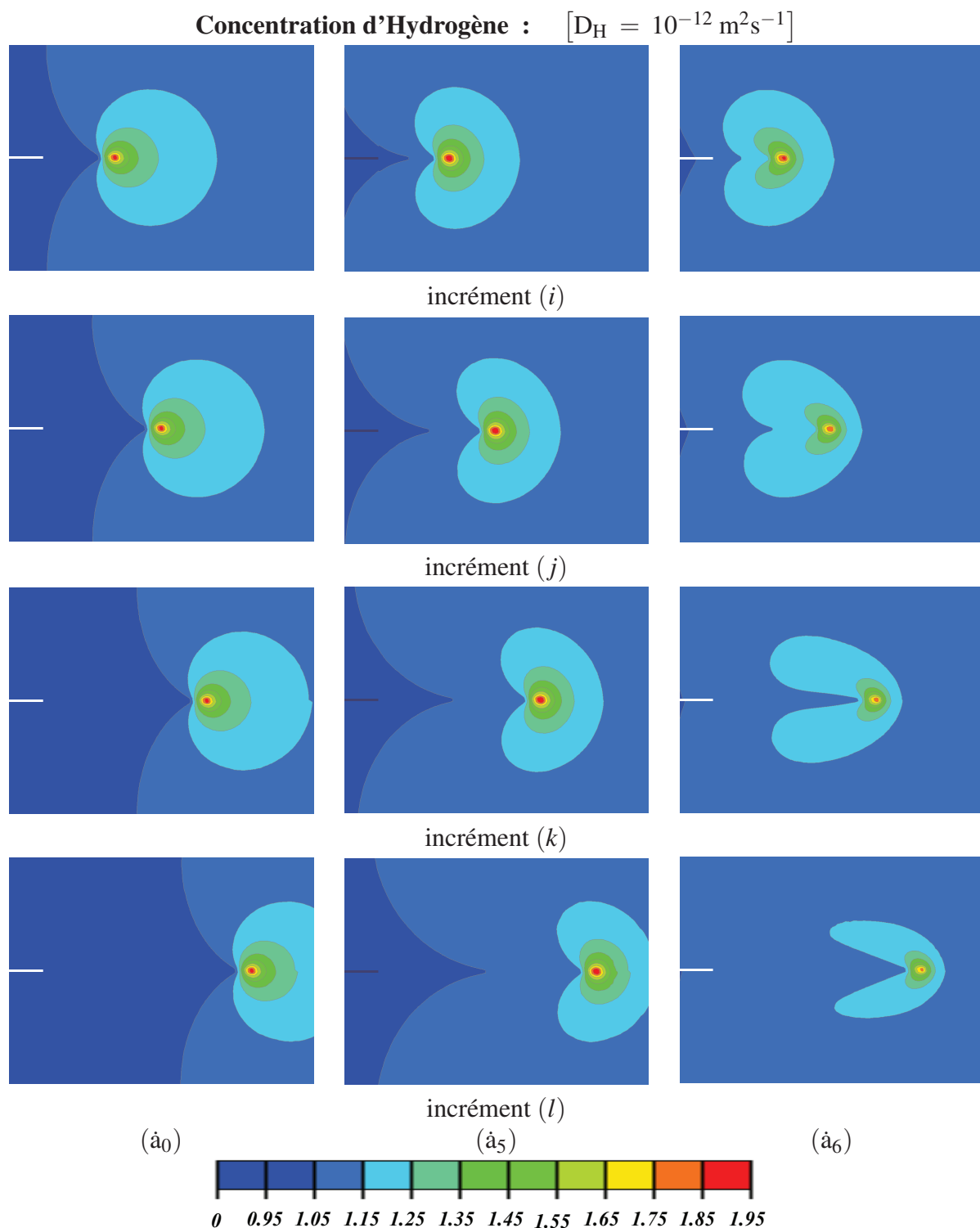


FIG. 4.9: Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale, dans le cas des vitesses \dot{a}_0 , \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ au cours de la propagation de la fissure.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

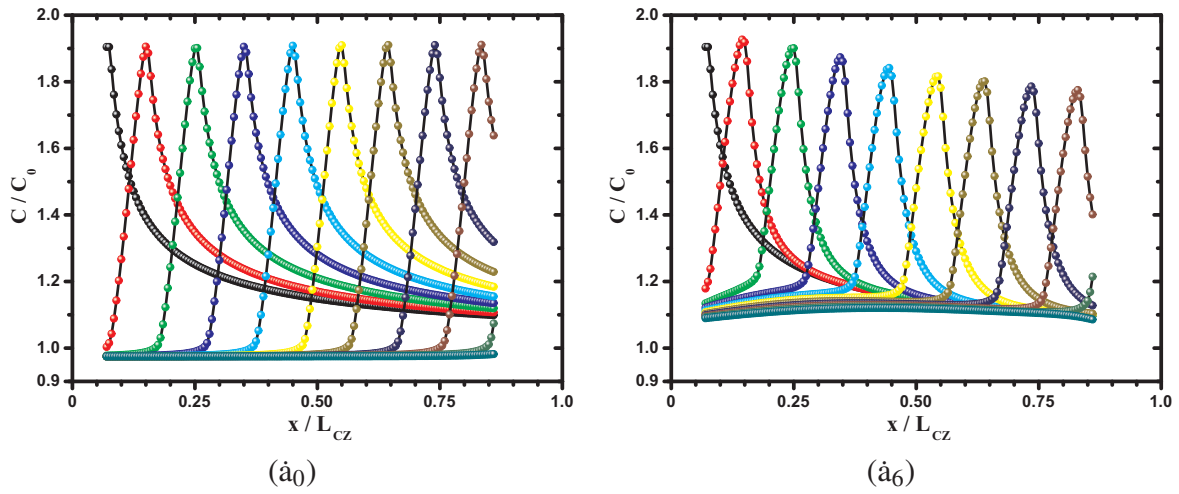


FIG. 4.10: Concentration C_H le long du joint au cours de la propagation correspondant aux vitesses (\dot{a}_0) et (\dot{a}_6) pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Les planches des figures 4.11 et 4.12 reportent les répartitions de la concentration d'hydrogène, au cours de la propagation, pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ correspondant aux vitesses de \dot{a}_2 à \dot{a}_6 . La première colonne de la figure 4.11 rappelle le cas de référence \dot{a}_0 pour la même diffusivité. Pour les vitesses de propagation les plus basses, \dot{a}_0 et \dot{a}_1 , la répartition de la concentration d'hydrogène est analogue à celle de référence. A la pointe de la fissure, le rapport \mathfrak{R} correspond au maximum de pression hydrostatique est vaut $\sim 1,95$. L'équilibre de C_H est maintenu tout au long de l'interface. Dans le cas de \dot{a}_2 , la répartition de l'hydrogène est modifiée dès la fin du premier tiers du chemin parcouru par la fissure et une traînée d'hydrogène apparaît de manière similaire au cas de \dot{a}_5 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (cf. fig 4.9). Pour les vitesses de fissuration supérieures à \dot{a}_2 , les cartes de concentration C_H montrent un déphasage de plus en plus important entre la position courante de la pointe de fissure et la diffusion de l'hydrogène vers l'interface séparant les deux grains. L'effet de la pression hydrostatique, moteur de la diffusion de l'hydrogène vers la pointe, continue à diminuer dans le cas de \dot{a}_5 pour disparaître à \dot{a}_6 . La concentration maximale d'hydrogène, au cours de la propagation, est localisée autour du fond de l'entaille naturelle, position de la pointe de la fissure avant la propagation. Pour ces trois vitesses de propagation, l'équilibre est perdu dès l'amorçage de la propagation.

4.4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION POUR UNE INTERFACE HOMOGENÈME

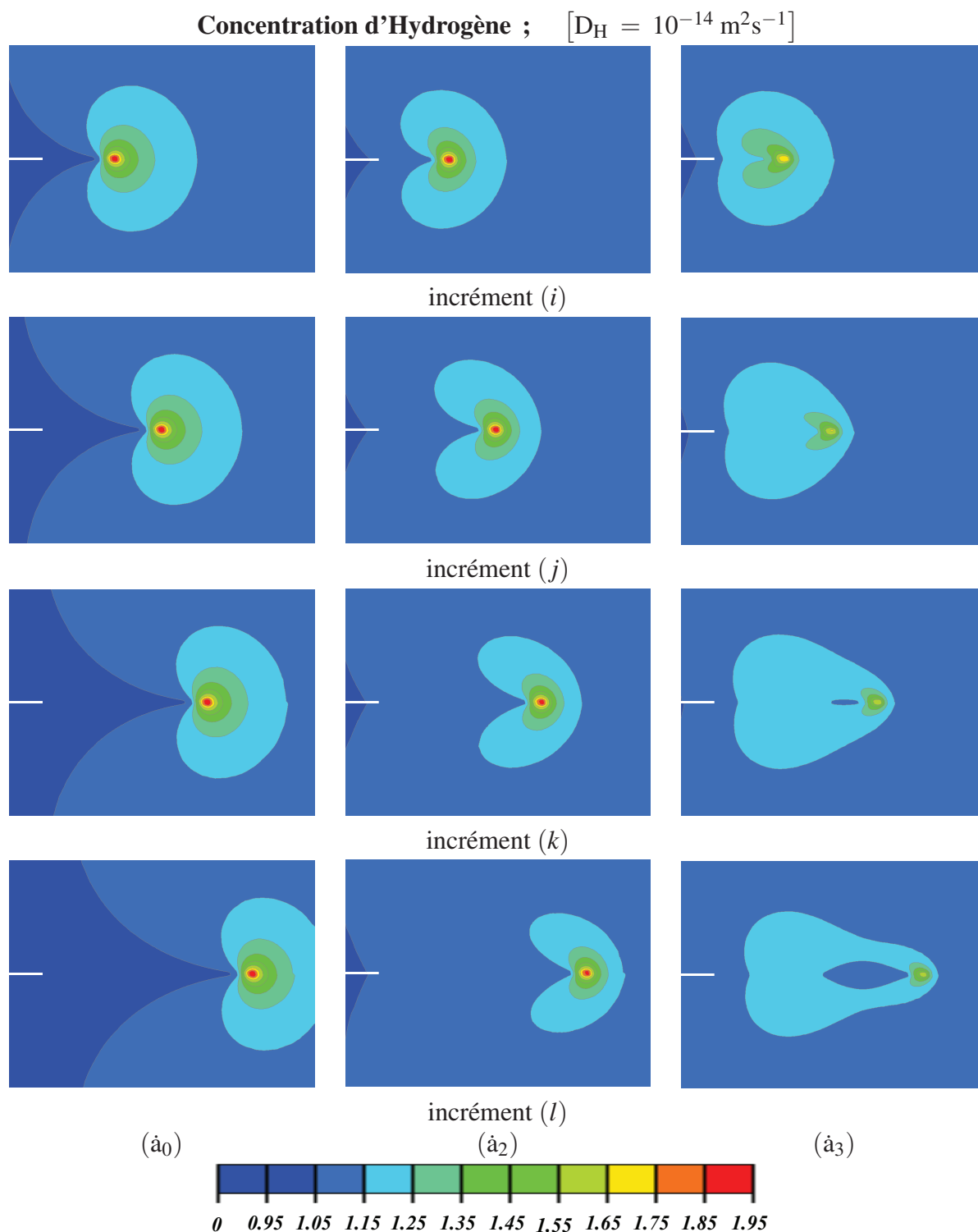


FIG. 4.11: Répartition de la concentration d'hydrogène, C_H , normalisée par la concentration initiale, C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_0 , \dot{a}_2 et \dot{a}_3 à $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ au cours de la propagation de la fissure.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

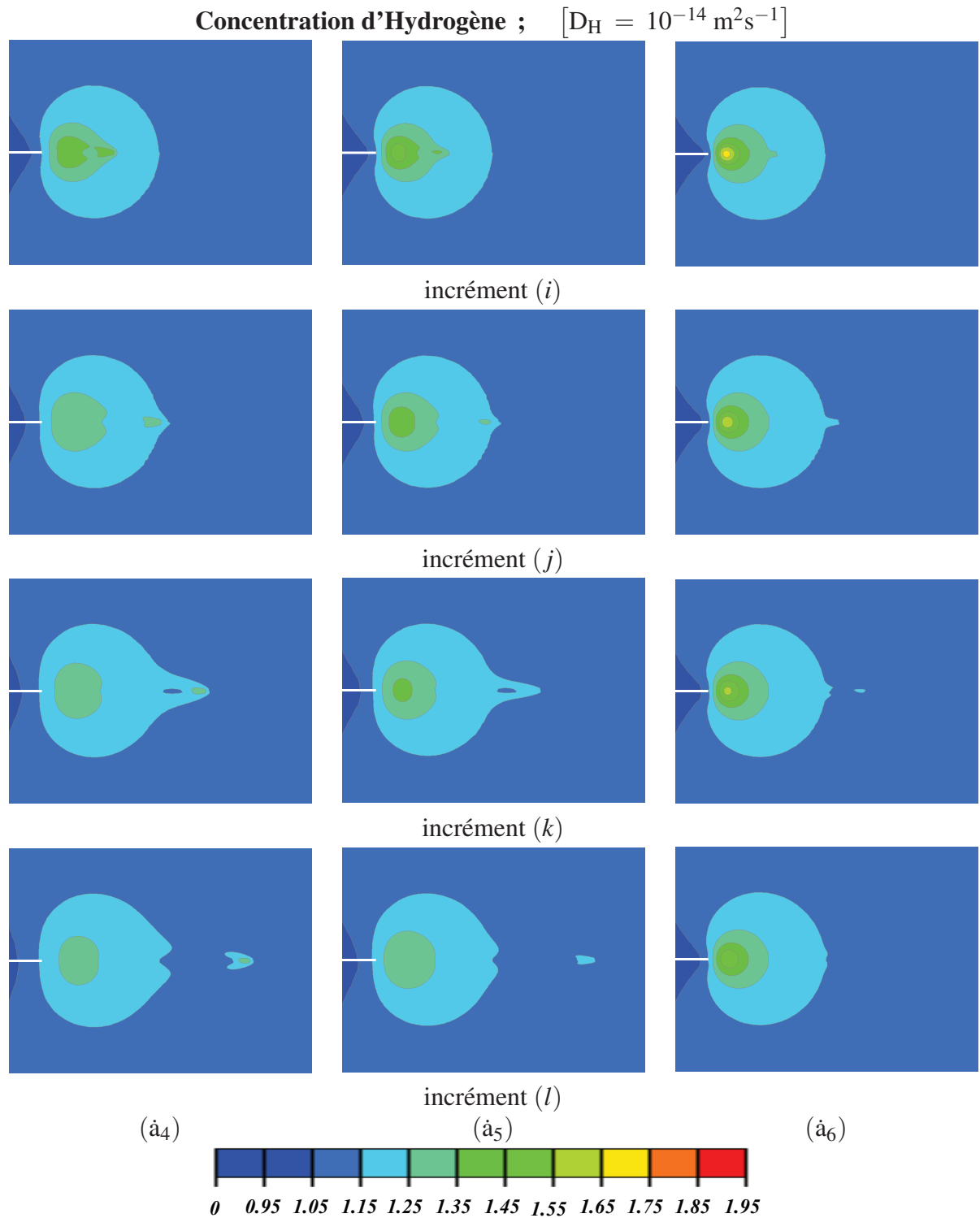


FIG. 4.12: Répartition de la concentration d'hydrogène, C_H , normalisée par la concentration initiale, C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_4 , \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ au cours de la propagation de la fissure.

4.4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION POUR UNE INTERFACE HOMOGENÈME

La figure 4.13 montre le tracé des courbes de concentration le long du joint de grains au cours de la propagation. Les aires des surfaces sous les courbes de concentrations reflètent la réduction de la quantité d'hydrogène au voisinage de la pointe avec l'augmentation de la vitesse de propagation. Plus cette vitesse est importante, plus l'hydrogène a tendance à rester figé à la position initiale de la pointe, lieu d'équilibre avant l'amorçage de la propagation. A partir de la vitesse \dot{a}_2 , la concentration à la pointe courante de la fissure est plus faible que celle de l'équilibre. En s'éloignant le long de l'interface, la concentration d'hydrogène tend vers la concentration initiale répartie de manière homogène dans la matrice avant chargement mécanique (rappelons que la désorption n'est pas autorisée).

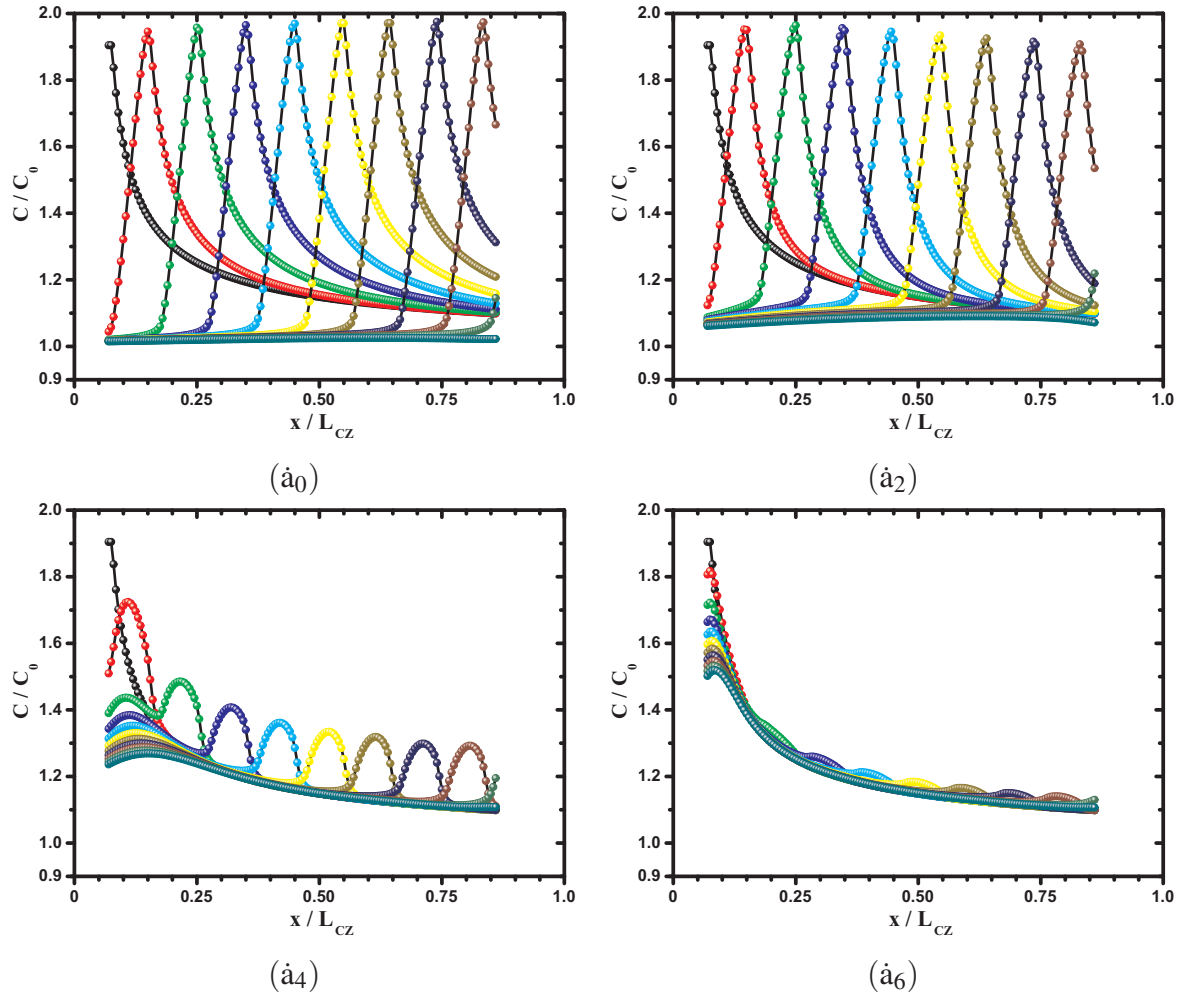


FIG. 4.13: Profils de concentration d'hydrogène (C_H normalisée par C_0) autour de la pointe de fissure au cours de la propagation dans le cas de $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

Le phénomène de déphasage entre la répartition de la concentration d'hydrogène à l'équilibre (Eq. 4.32) corrélée à celle de la pression hydrostatique et la répartition de la concentration calculée par diffusion assistée par la contrainte, pour différentes vitesses de propagation de fissure, peut être illustré par les courbes de la concentration maximale à la pointe de la fissure au cours de la propagation que montre la figure 4.14. Ces courbes montrent que ce déphasage est observé à partir de la vitesse \dot{a}_2 . Par rapport aux cas de calculs avec coefficient de diffusion $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, ce déphasage apparaît pour une vitesse de fissuration (\dot{a}_2) inférieure à celle du cas avec $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (\dot{a}_5). Une vitesse élevée conjuguée avec une faible diffusivité anéantissent l'effet des gradients de contraintes sur la répartition de l'hydrogène et empêche son drainage vers la pointe de la fissure à cause de la mobilité réduite de l'hydrogène.

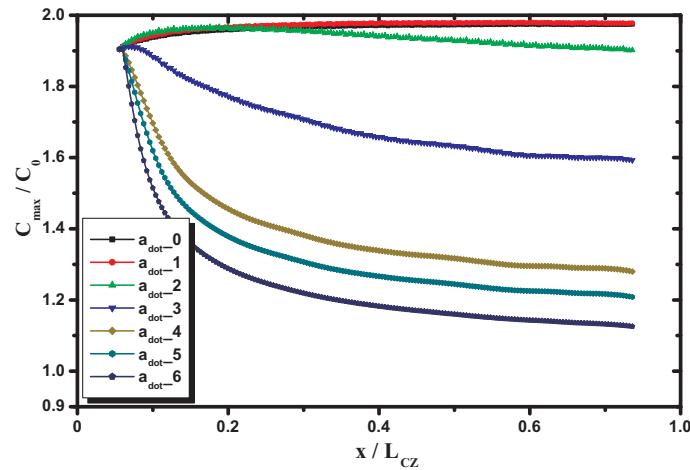


FIG. 4.14: Variation des concentrations maximales d'hydrogène (C_H^{max}) (normalisées par C_0) pour $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ montrant l'influence de la vitesse de fissuration sur le facteur d'amplification des concentrations \mathfrak{R} et mettant en évidence la vitesse de transition \dot{a}^{TR} entre les modes de rupture intergranulaire fragile et ductile.

Pour les deux coefficients de diffusion considérés ($D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$), les simulations de diffusion de l'hydrogène assistée par la contrainte, au cours d'une fissuration pour laquelle la vitesse est imposée, montrent qu'il existe une vitesse de transition \dot{a}^{TR} entre un mode auto-similaire de propagation de fissure donné par l'équation 4.32 de la répartition de l'hydrogène et un autre pour lequel la forme de la répartition de C_H et le niveau du facteur d'amplification, \mathfrak{R} , est altéré vis à vis de la répartition relative à l'équilibre au cours de la fissuration. Au delà de cette vitesse de propagation, la mobilité de l'hydrogène ne lui permet pas de suivre les profils des gradients de la pression hydrostatique. La ressemblance entre le comportement de la concentration à vitesse élevée \dot{a}_5 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et celle dans le cas de \dot{a}_2 pour

$D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ indique que la vitesse de propagation de la fissure joue un rôle comparable à la diffusivité de l'hydrogène.

4.5 Bilan

Les gradients de contrainte constituent une force motrice pour permettre à l'hydrogène d'affluer vers le fond d'entaille. Les résultats obtenus pour l'étude de l'influence de la vitesse de fissuration sur la quantité de l'hydrogène au voisinage de l'entaille, dans le cas de l'interface homogène, montrent qu'il existe une vitesse de fissuration au-delà de laquelle la quantité de l'hydrogène autour de l'entaille diminue au cours de la propagation. Bien que le gradient de contrainte soit toujours présent, la mobilité de l'hydrogène n'est plus suffisante pour se concentrer autour de la pointe, en comparaison avec la vitesse de l'avancée de la fissure. La conséquence est une réduction de l'hydrogène disponible pour participer au mécanisme de fragilisation intergranulaire. Cet effet peut être invoqué pour interpréter la transition entre le mode fragile au mode ductile à mesure que la vitesse de chargement augmente, comme observé expérimentalement au chapitre 2.

4.6 Analyse de la compétition entre les vitesses de diffusion et de fissuration : interface hétérogène

L'étude mécanique menée dans le chapitre 3 montre que l'hétérogénéité des joints de grains due aux précipités intergranulaires influence la ténacité du matériau en réduisant l'énergie de cohésion des joints de grains. A ce niveau de l'étude, l'intérêt est focalisé sur l'impact des précipités intergranulaires sur le problème de compétition entre la vitesse de fissuration et la diffusion de l'hydrogène. Pour ce faire, on se limite aux deux des cas de distribution des précipités étudiés dans le chapitre 3, à savoir, un "ligament d'aluminium" de taille égale à 50 nm avec deux tailles différentes des précipités 50 et 200 nm. Les propriétés des zones cohésives sont identiques à celles considérées dans le chapitre 3 et le problème de diffusion est traité de la même manière que pour l'interface homogène. Notamment, la concentration initiale de l'hydrogène est égale à celle dans le cas de l'interface homogène C_0 et la désorption n'est pas autorisée. Les paramètres du problème de diffusion donnés par le tableau 4.3 sont utilisés.

Le valeur absolue de la pression hydrostatique à la pointe de la fissure, en présence des précipités, est plus faible que dans le cas de l'interface homogène (fig. 4.15). L'étude mécanique de l'impact de l'hétérogénéité du joint de grains sur la résistance à la rupture (cf. chapitre 3) montre

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

qu'à l'amorçage de la décohésion, c'est-à-dire à $K_I = K_I^{cr}$, le facteur d'intensité de contrainte relatif à une interface hétérogène est inférieur à celui de l'interface homogène. Par conséquent, le rapport d'amplification des concentrations, \mathfrak{R} , dans le cas du problème de diffusion assistée par la pression hydrostatique, est également plus faible.

L'interface grains-précipités est caractérisée par une énergie de cohésion plus basse que celle de l'interface d'un "ligament d'aluminium". La décohésion de l'interface au niveau des précipités précède la décohésion du "ligament d'aluminium". A l'amorçage de la fissure principale, partant du fond de l'entaille naturelle, plusieurs ligaments correspondant aux précipités situés devant la fissure dans le sens de la propagation ont déjà cédé (fig. 4.15). La répartition de la pression, dans le cas de l'interface hétérogène, présente des concentrations de contraintes le long de l'interface dues aux singularités créées par les décohésions locales des interfaces grains-précipités en avant de la fissure principale. La répartition de la pression dans la matrice est aussi affectée par l'hétérogénéité de l'interface. Dans le cas des interfaces hétérogènes et en comparaison avec le cas homogène, l'observation de la répartition de la pression hydrostatique, en employant la même échelle, montre que **la concentration de contrainte est moindre en niveau et en étendue dans le cas des interfaces hétérogènes**. Egaleme nt, l'augmentation de la taille des précipités conduit à la réduction des champs de pression dans la matrice (cf. fig. 4.15).

4.6. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION : INTERFACE HÉTÉROGÈNE

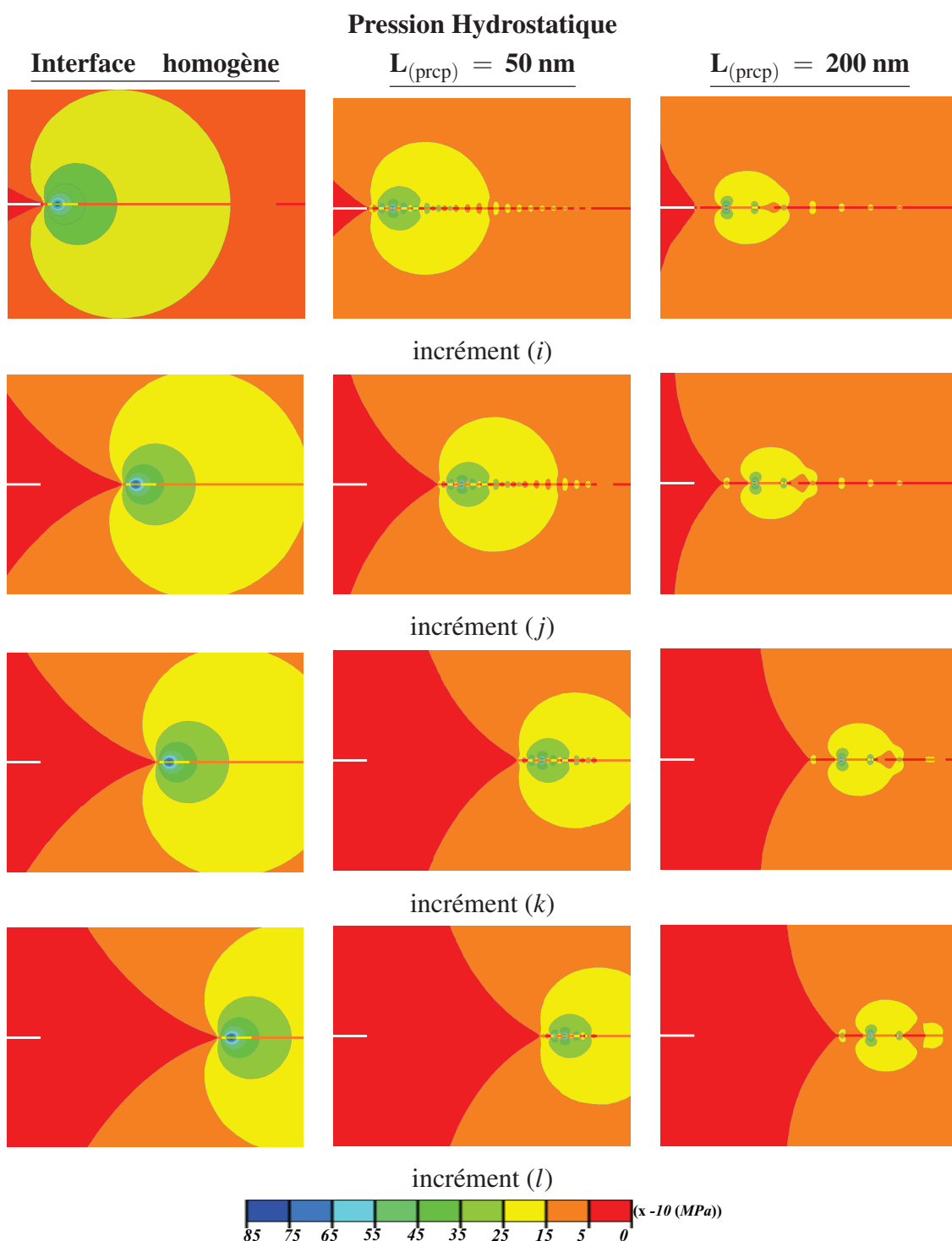


FIG. 4.15: Répartition, à l'amorçage et au cours de la propagation, de la pression hydrostatique. La concentration de contrainte est diminuée en présence des précipités affaiblis le long du joint de grains.

Dans le cas des interfaces hétérogènes, les précipités le long du joint sont séparés par des ligaments aluminium dont la taille est égale à 50 nm.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

L'aspect hétérogène de l'interface influence la répartition de la pression hydrostatique. Il est également observé pour la distribution de l'hydrogène à la fois dans la matrice et le long du joint des grains (fig. 4.16) que la quantité d'hydrogène affluant vers la pointe de la fissure principale est plus faible que celle correspondante au joint de grains homogène. Les courbes de la figure 4.17 représentent une comparaison entre la quantité d'hydrogène au voisinage de la pointe de la fissure des interfaces hétérogènes à différentes tailles de précipités et celle dans le cas du joint de grains homogène au cours de la propagation. L'aire sous les courbes de concentration d'hydrogène le long du joint de grains est proportionnelle à la quantité d'hydrogène disponible autour de la zone d'élaboration de la rupture. Cette quantité apparaît diminuer pour les interfaces hétérogènes vis-à-vis de l'interface homogène, bien que la concentration d'hydrogène autour des ligaments d'aluminium soit comparable (fig. 4.17). La réduction de la quantité d'hydrogène a pour origine la réduction du niveau des contraintes critiques à l'amorçage de la propagation de la fissure.

Pour ce faire une idée plus quantitative, l'évolution du maximum de concentration à la pointe peut être suivi (fig. 4.18). Le rapport des concentrations courantes par la concentration initiale, \mathfrak{R} , au cours de la propagation et à l'équilibre (Eq. 4.32) passe de $\sim 1,95$, dans le cas de l'interface homogène, à $\sim 1,8$, dans le cas des interfaces hétérogènes. La contrainte critique à la décohésion des précipités est cinq fois plus faible que celle des ligaments d'aluminium. A proximité des précipités, le maximum atteint par le facteur d'amplification de concentration d'hydrogène \mathfrak{R} est de l'ordre de $\sim 1,2$ à l'équilibre. Pour ces raisons, **la quantité totale d'hydrogène affluant de la matrice vers la pointe de la fissure diminue lorsque la densité des précipités à l'interface augmente**. Globalement, la quantité d'hydrogène présent autour des ligaments hétérogènes (\mathfrak{R} entre 1,2 et 1,8) est diminuée en comparaison avec l'interface homogène ($\mathfrak{R} \approx 1,95$).

4.6. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION : INTERFACE HÉTÉROGÈNE

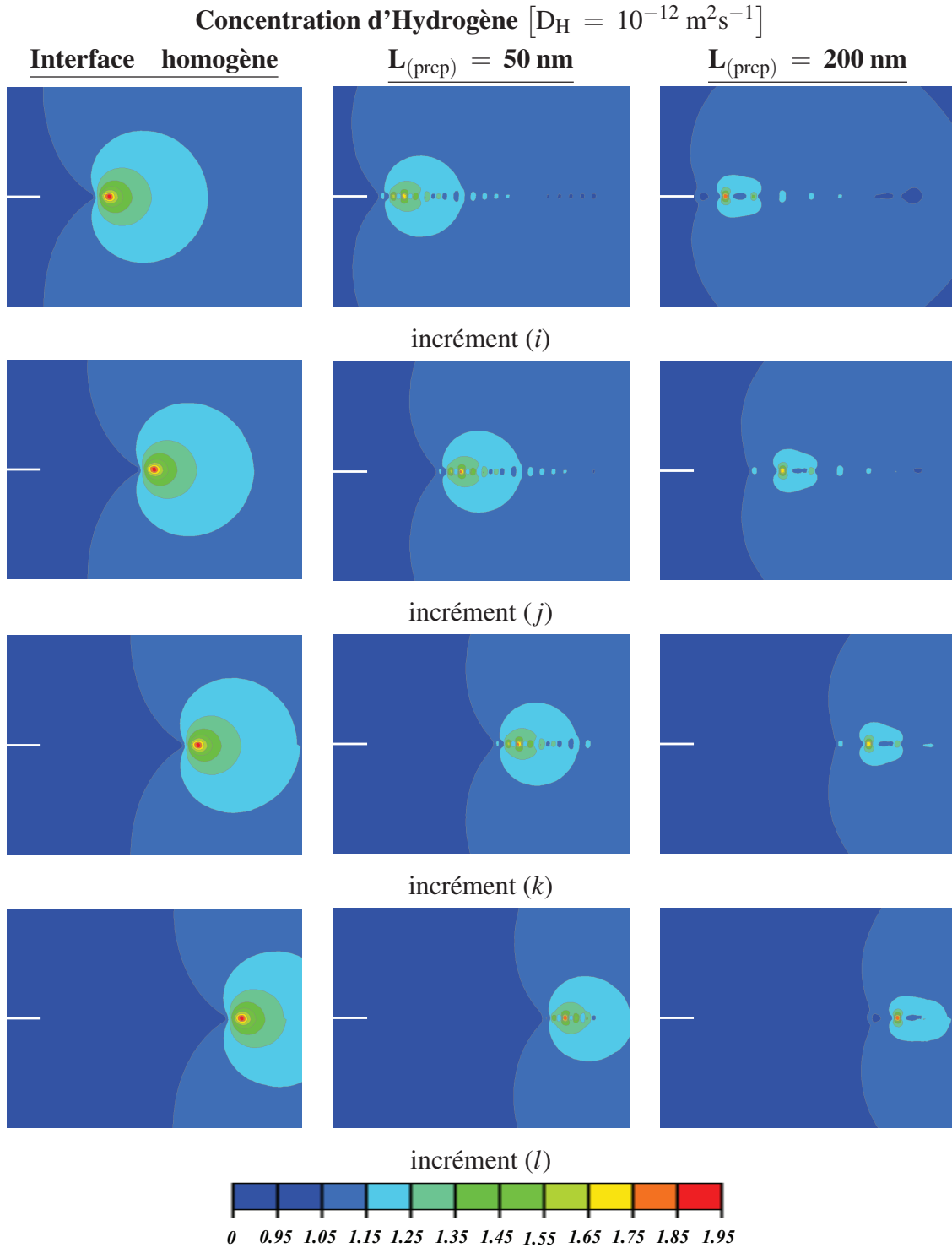


FIG. 4.16: Répartition de la concentration d'hydrogène, à l'amorçage et au cours de la fissuration à la vitesse \dot{a}_0 . Comparaison entre interfaces homogène, hétérogènes avec des précipités de taille $L_{(\text{prcp})} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(\text{prcp})} = 200 \text{ nm}$ séparés par des ligaments d'aluminium de longueur $L_{(\text{Al})} = 50 \text{ nm}$.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

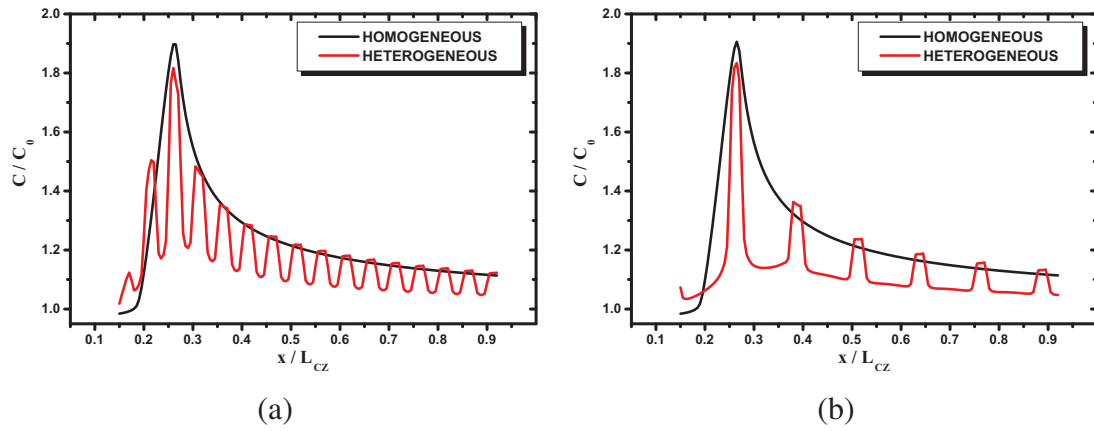


FIG. 4.17: Profils de concentration d'hydrogène le long du joint de grains, à l'amorçage de la propagation. Comparaison entre l'interface homogène et l'interface hétérogène : $L_{(Al)} = 50$ nm et $L_{(prcp)} = 50$ nm (a) et $L_{(Al)} = 50$ nm et $L_{(prcp)} = 200$ nm (b). Les hétérogénéités réduisent la quantité d'hydrogène disponible à l'interface. La quantité d'hydrogène présente à l'interface diminue lorsque la taille des précipités augmente.

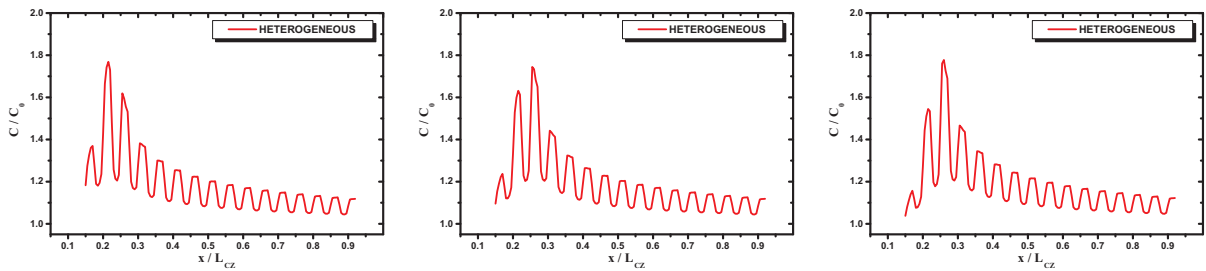


FIG. 4.18: Profils de concentration d'hydrogène C_H , au cours de la propagation, montrant l'effet des hétérogénéités et des singularités de contraintes sur l'évolution de la concentration.

Les cartes de la répartition de l'hydrogène au cours de la propagation, à coefficient de diffusion égal à $10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (fig. 4.19 et fig. 4.20), montrent le même effet de vitesse fissuration que celui décrit dans le cas homogène. Aux basses vitesses \dot{a}_0 et jusqu'à \dot{a}_4 , la concentration maximale d'hydrogène est conforme la valeur prédite par l'équation 4.32 et vaut environ $1,8 \times C_0$ au niveau des ligaments d'aluminium. Cependant deux ligaments d'aluminium sont séparés par un précipité au niveau duquel la concentration en hydrogène vaut $\sim 1,2 \times C_0$. La répartition de C_H correspond à celle prédite par l'équation d'équilibre tant que la vitesse de fissuration est inférieure à \dot{a}_5 . Au delà de \dot{a}_5 , un déphasage apparaît entre la répartition de la pression hydrostatique et celle de la concentration d'hydrogène.

4.6. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION : INTERFACE HÉTÉROGÈNE

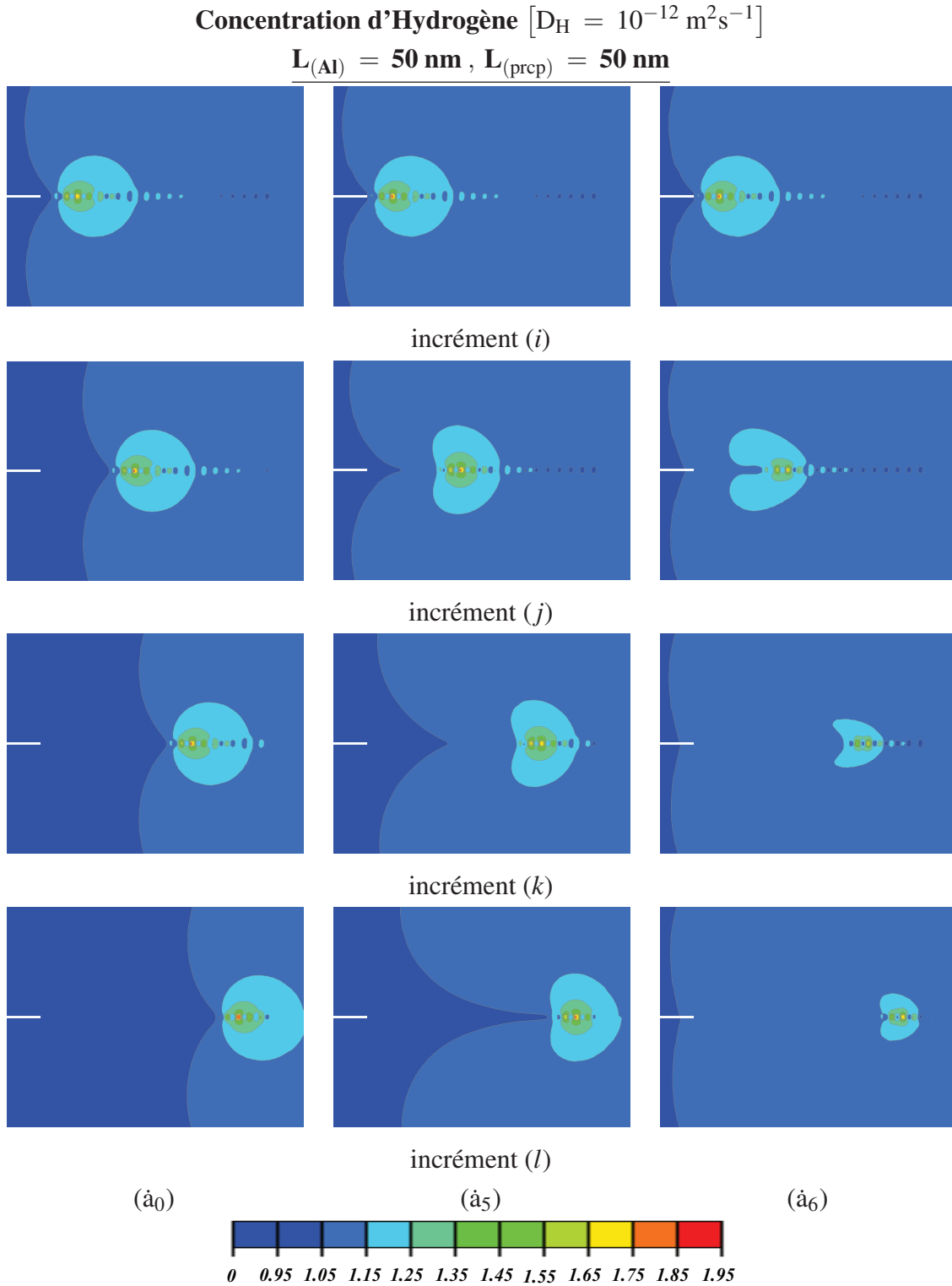


FIG. 4.19: Répartition de la concentration d'hydrogène normalisée par la concentration initiale, dans le cas des vitesses \dot{a}_0 , \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

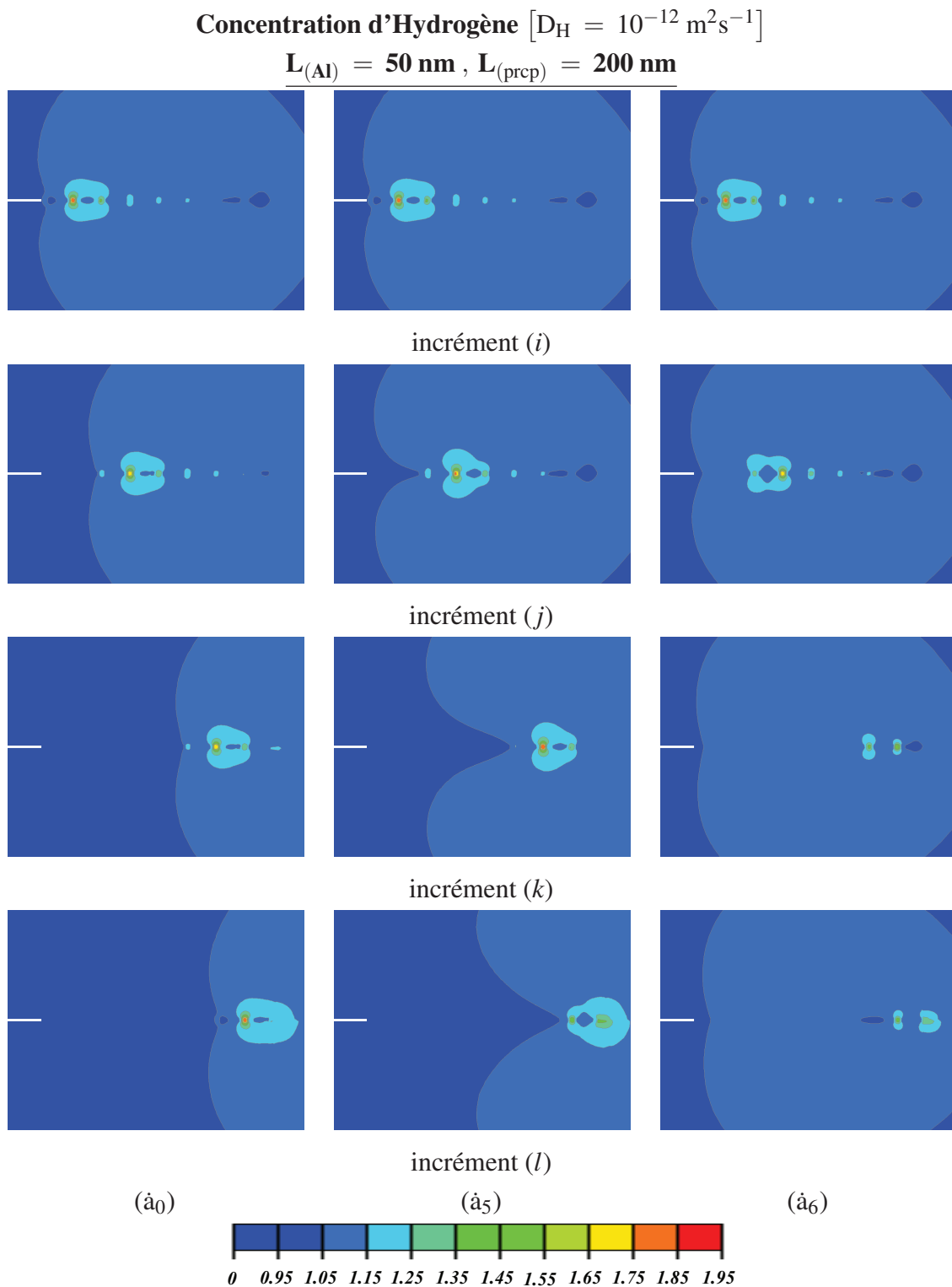


FIG. 4.20: Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale, dans le cas des vitesses \dot{a}_0 , \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.

4.6. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION : INTERFACE HÉTÉROGÈNE

Avec le coefficient de diffusion $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, la vitesse de transition pour laquelle le processus de diffusion n'est plus en phase avec la propagation de fissure est décalée vers une vitesse plus basse que celle dans le cas de $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (fig. 4.21 et fig. 4.22). La répartition de la concentration est similaire à celle de la pression hydrostatique, et cela jusqu'à la vitesse \dot{a}_1 . A partir de \dot{a}_2 , la quantité d'hydrogène autour de la fissure au cours de la propagation commence à diminuer en s'écartant de la concentration d'équilibre. La quantité d'hydrogène entourant la pointe continue d'être influencée par la présence des précipités. Les phénomènes de traînée d'hydrogène derrière le fond de la fissure observée dans le cas de l'interface homogène sont également observés dans le cas des interfaces hétérogènes. Il en est de même pour la réduction de quantité d'hydrogène qui diffuse vers l'interface en avant de la pointe de la fissure.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

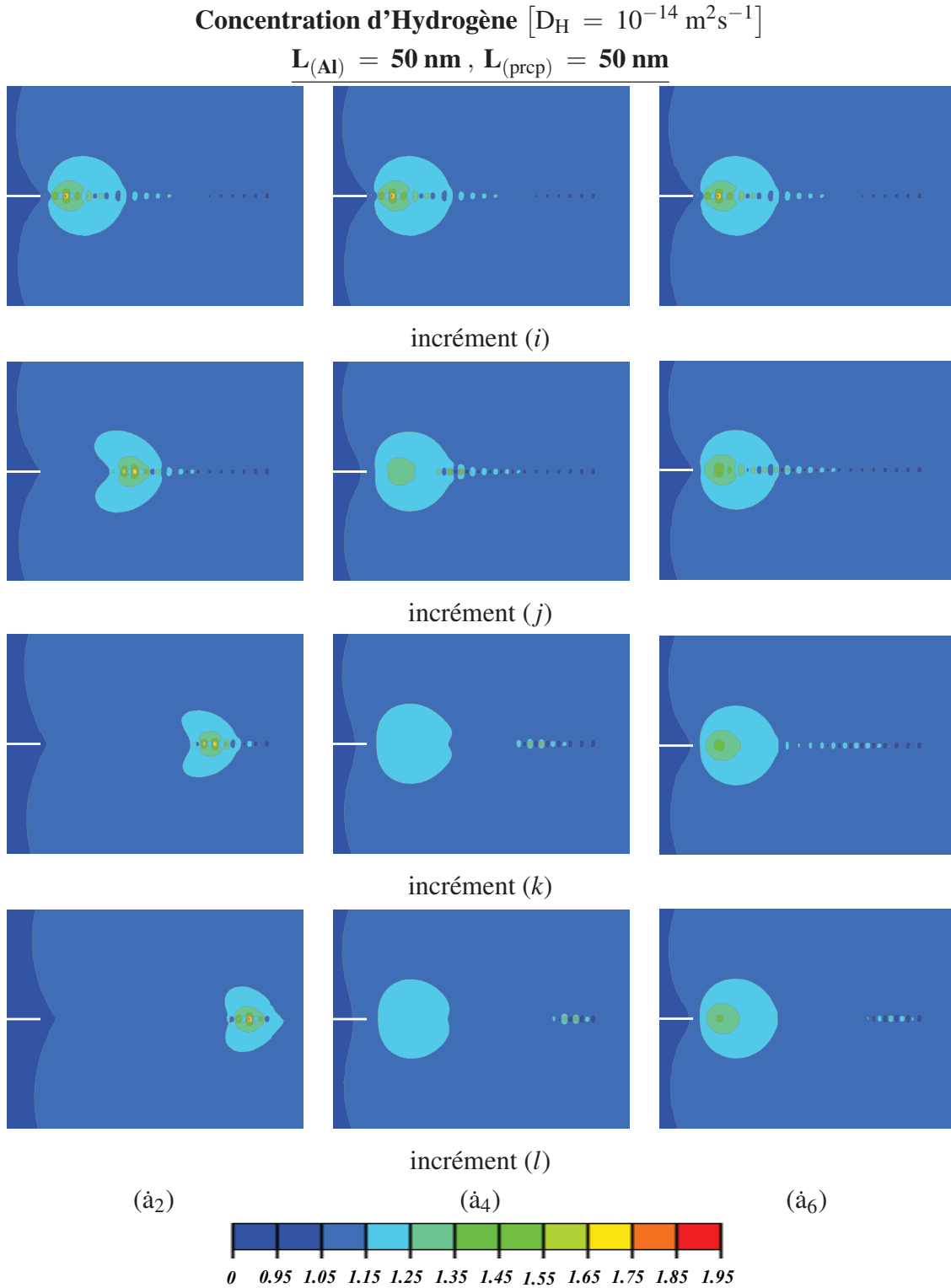


FIG. 4.21: Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_2 , \dot{a}_4 et \dot{a}_6 à $D_H 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.

4.6. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE LES VITESSES DE DIFFUSION ET DE FISSURATION : INTERFACE HÉTÉROGÈNE

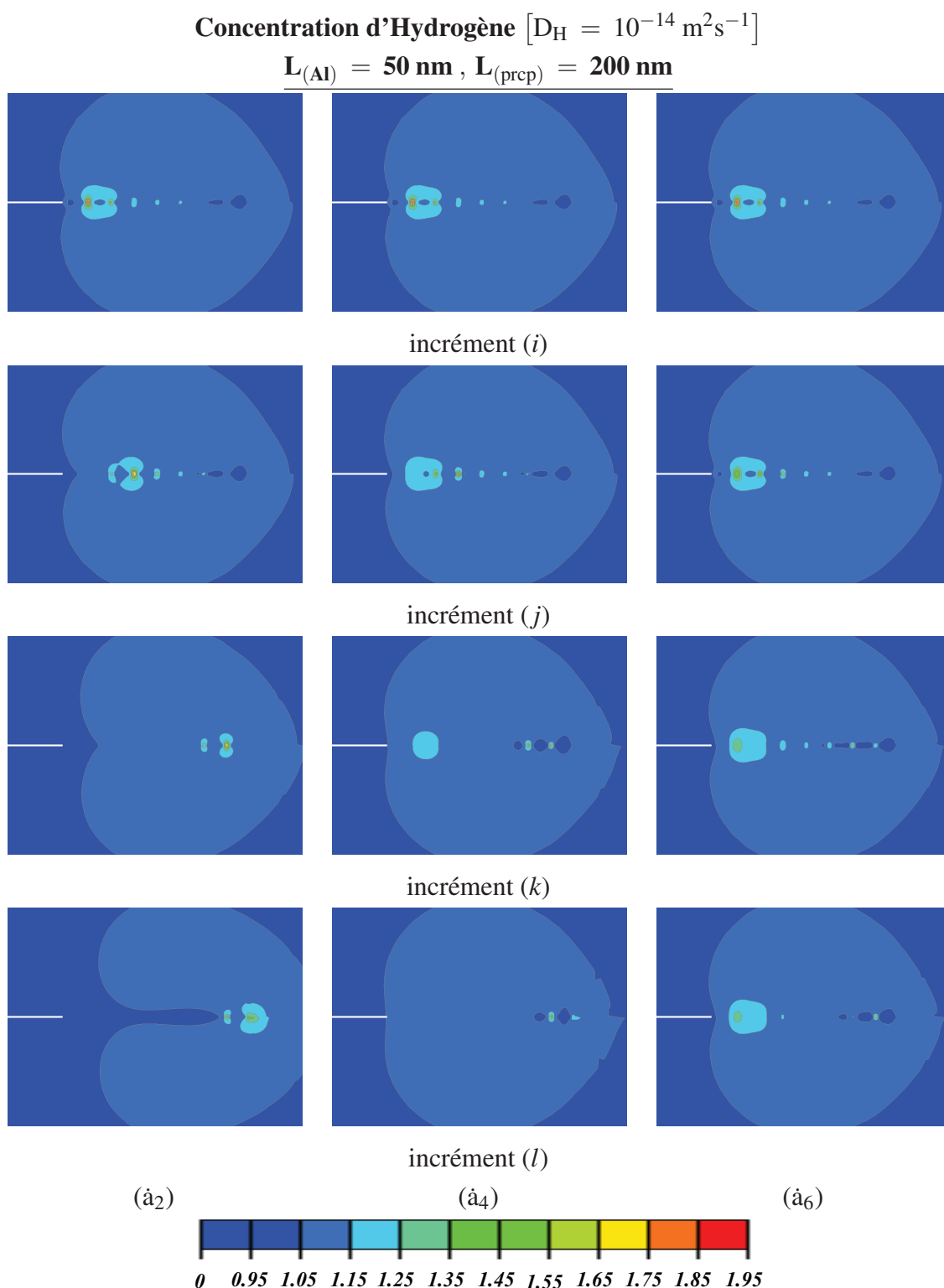


FIG. 4.22: Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_2 , \dot{a}_4 et \dot{a}_6 à $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.

4.7 Bilan

Dans le cas des interfaces hétérogènes, comme pour l'interface homogène, il apparaît une vitesse de fissuration au-delà de laquelle la répartition de C_H n'est plus en phase avec la répartition de la pression hydrostatique. Il s'en suit une réduction de la quantité d'hydrogène affluant vers l'entaille, réduisant de ce fait la contribution à la fragilisation du joint de grains. Comme pour le cas de l'interface homogène, cet effet peut expliquer le changement de mécanisme intervenant entre fragilisation intergranulaire et rupture ductile à mesure que la vitesse de fissuration augmente. De plus, le niveau de la concentration d'hydrogène au voisinage d'une entaille au joint de grains hétérogène est inférieure à celui d'un joint de grains homogène (fig. 4.16). L'étendue de la région où l'hydrogène se concentre est également diminuée dans le cas de l'interface hétérogène en comparaison avec l'interface homogène.

Dès lors, ces observations suggèrent que le "ligament d'aluminium" des joints de grains hétérogènes sont moins fragilisés que ceux des joint de grains dépourvus de précipités. Il en découlerait une **tenue à la fragilisation par l'hydrogène meilleure dans le cas des joints hétérogènes** vis-à-vis des joints homogène.

La quantité d'hydrogène disponible au voisinage de l'entaille pour participer à la fragilisation du joint de grains est proportionnelle à la concentration d'hydrogène C_H reportée aux figures 4.9, 4.11 et 4.12 pour l'interface homogène et de 4.19 à fig. 4.22 pour les interfaces hétérogènes. La valeur de cette concentration dépend du niveau de la pression hydrostatique et sa répartition étant gouvernée par son gradient spatial. La quantité d'hydrogène est supérieure dans le cas d'un joint de grains sans précipités à celle le long d'une interface hétérogène. Le niveau de contrainte est au maximum 20 % supérieur pour l'interface homogène en comparaison avec l'interface hétérogène à l'amorçage de la propagation mais la quantité de l'hydrogène de l'interface avec les précipités est bien plus basse (-23 %) compte tenu de la dépendance exponentielle de la concentration d'hydrogène de la pression hydrostatique (cf. Eq. 4.32). **Il est remarquable que les interfaces hétérogènes ne conduisent pas à changer (réduire ou aggraver) l'effet des vitesses de propagation sur la transition entre le mode pour lequel l'évolution de la répartition de la concentration et de la pression hydrostatique sont auto-similaires et le cas où la diffusion n'arrive plus à garantir l'équilibre au cours de l'avancée de la fissure.** Les vitesses de transition pour les deux cas d'hétérogénéités étudiées sont comparables à celles obtenues pour l'interface homogène, et ce, pour les deux valeurs de coefficients de diffusion. Les précipités forment des sites préférentiels de piégeage d'hydrogène. La comparaison entre l'interface homogène représentant des joints de grains sans précipités et l'interface hétérogène

4.8. INFLUENCE DU PIÉGEAGE SUR LA COMPÉTITION ENTRE LA FISSURATION ET LA DIFFUSION

prenant en compte les précipités intergranulaires révèle deux phénomènes. Le premier consiste en la réduction de la quantité d'hydrogène diffus à l'interface due aux bas niveaux de pression au voisinage des précipités. Cependant, le piégeage n'est pas pris en considération dans ces calculs de diffusion. A quantité d'hydrogène globale C_0 , suite au chargement hydrogène, une quantité d'hydrogène piégée par les précipités conduit à la réduction de cette concentration. Par conséquent, la quantité d'hydrogène mobile diminue dans le cas de l'interface hétérogène, et cela en fonction de la taille des précipités. En vertu de la relation (4.35), le rapport d'équilibre chimique dépend de la concentration initiale. Une réduction de cette concentration provoque une réduction du rapport \mathfrak{R} .

Dès lors, la quantité de l'hydrogène pouvant participer à la fragilisation est diminuée. Ceci devrait se traduire par une sensibilité moindre des interfaces hétérogènes à la fragilisation comme c'est observé expérimentalement (cf. Chapitre 2). Cette tendance peut être accentuée en tenant compte des faces rompues entre précipités et grains qui permettent localement une désorption. Le rôle d'un flux d'hydrogène sortant par les faces rompues, le long des précipités, doit être évalué. Afin d'étudier cet effet, un flux sortant comparable à celui autour du fond d'entaille est considéré.

4.8 Influence du piégeage sur la compétition entre la fissuration et la diffusion

L'étude expérimentale de la fragilisation des AA7108 menée dans ce travail montre une nette sensibilité à la vitesse de déformation imposée. Le taux de fragilisation des échantillons augmente en diminuant la vitesse macroscopique. Cette fragilité est moindre pour des vitesses élevées. Les simulations numériques incorporant à la fois la vitesse de fissuration et la diffusion assistée par la pression hydrostatique de l'hydrogène montrent l'apparition d'une vitesse de fissuration de transition. En-dessous de cette vitesse, la répartition de la concentration C_H , et par conséquence celle la quantité de l'hydrogène autour de la pointe de la fissure, est similaire à la répartition de la pression. L'équilibre prédit par l'équation (Eq. 4.32) est assuré et le niveau du facteur d'amplification \mathfrak{R} de concentration d'hydrogène est maximum au cours de la fissuration. Dans ce cas, l'hydrogène présent dans la zone de processus de rupture est supposé suffisant pour fragiliser les joints de grains. Dès que cette vitesse de fissuration est dépassée, un déphasage entre la répartition d'hydrogène et celle de la pression est observé menant à une réduction de \mathfrak{R} et un écartement de l'état d'équilibre (Eq. 4.32). Ces observations sont communes pour les interfaces homogènes constituées uniquement de ligaments d'aluminium et les joints

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

de grains hétérogènes contenant des précipités.

L'étude du rôle de la mobilité de l'hydrogène dans le matériau au travers du choix de deux ordres de grandeur du coefficient de diffusion D_H prouve l'importance de ce paramètre. Pour une diffusivité basse $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, la vitesse de fissuration de transition entre les deux modes est déplacée vers des vitesses encore plus basses par rapport aux cas de $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et passe d'une vitesse de propagation entre \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à une vitesse entre \dot{a}_1 et \dot{a}_2 .

La prise en considération de l'aspect hétérogène des joints de grains est basée sur l'hypothèse de pré-fragilisation des interfaces précipités-grains et tient compte de cet effet par la réduction de la contrainte maximale de décohérence des précipités qui est cinq fois plus basse que celle des ligaments d'aluminium. Le piégeage de l'hydrogène par les précipités a été montré par plusieurs travaux [Scamans, 1978, Christodoulou & Flower, 1979, Malis & Chaturvedi, 1982]. L'affinité entre les précipités intergranulaires et l'hydrogène est traduite par l'observation des bulles d'hydrogène formées autour des précipités le long des joints de grains. Les simulations numériques de la compétition entre la vitesse de fissuration et la diffusivité de l'hydrogène peuvent être développées en ajoutant un ingrédient supplémentaire aux phénomènes déjà étudiés (vitesse de fissuration, diffusivité, réduction de la ténacité) consistant à **inclure le piégeage**.

4.8.1 Méthode de prise en compte du piégeage dans les simulations

Le piégeage de l'hydrogène par les précipités intergranulaires est considéré dans le cas des interfaces hétérogènes. Expérimentalement, de la quantité d'hydrogène piégée par les précipités n'est pas accessible par les moyens dont nous disposons. Dans les calculs précédents, le problème est considéré isochore. L'échange d'hydrogène avec l'extérieur est empêché. Par conséquent, la pression hydrostatique est seule responsable du flux interne d'hydrogène. Le flux produit par la mobilité d'hydrogène résultant des gradients des contraintes au cours de la fissuration est analysé dans le cas des calculs sans piégeage. Les cartes de la répartition des flux représentées en fig. 4.23 reflètent l'effet des hétérogénéités. Une comparaison entre le cas de l'interface homogène et des interfaces hétérogènes montre l'effet des précipités intergranulaires sur la répartition des flux d'hydrogène diffusant vers la pointe de la fissure correspondant à la vitesse de fissuration \dot{a}_0 pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. A l'amorçage, l'interface homogène montre une concentration du flux à la pointe de la fissure, unique endroit de la concentration des contraintes. Au cours de la propagation, le niveau du flux est constant au voisinage de la pointe de la fissure. Par contre, dans le cas de l'interface hétérogène, dès l'amorçage une répartition du flux couvrant toute l'interface est observée. Les précipités conduisant

4.8. INFLUENCE DU PIÉGEAGE SUR LA COMPÉTITION ENTRE LA FISSURATION ET LA DIFFUSION

à l'apparition de fissures secondaires le long du joint de grains qui, elles mêmes, concentrent les contraintes et mènent à la concentration de l'hydrogène autour des ligaments d'aluminium, sont à l'origine de cette répartition du flux d'hydrogène. Il est, également, important de signaler que le niveau du flux dû à la sollicitation des ligaments d'aluminium voisins de la pointe de la fissure au niveaux de ses deux bords (de part et d'autre des précipités) est plus important que son homologue dans le cas de l'interface homogène. A partir des ordres de grandeurs du flux obtenus dans les calculs précédents, sans piégeage, un flux est imposé localement aux interfaces précipités-grains. Cette procédure est supposée reproduire le rôle du piégeage joué par les précipités. Le flux imposé est ~ 250 fois plus faibles que la valeur maximale relevée dans le cas des calculs précédents (fig. 4.23). La figure 4.24 compare la répartition et le niveau du flux avec et sans piégeage. Le flux imposé ne semble pas modifier remarquablement l'amplitude du flux total au joint de grains à cause de la basse amplitude de celui imposé. Les deux calculs $L_{(prcp)} = 50$ et 200 nm déroulent dans des conditions de \dot{a}_0 à $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

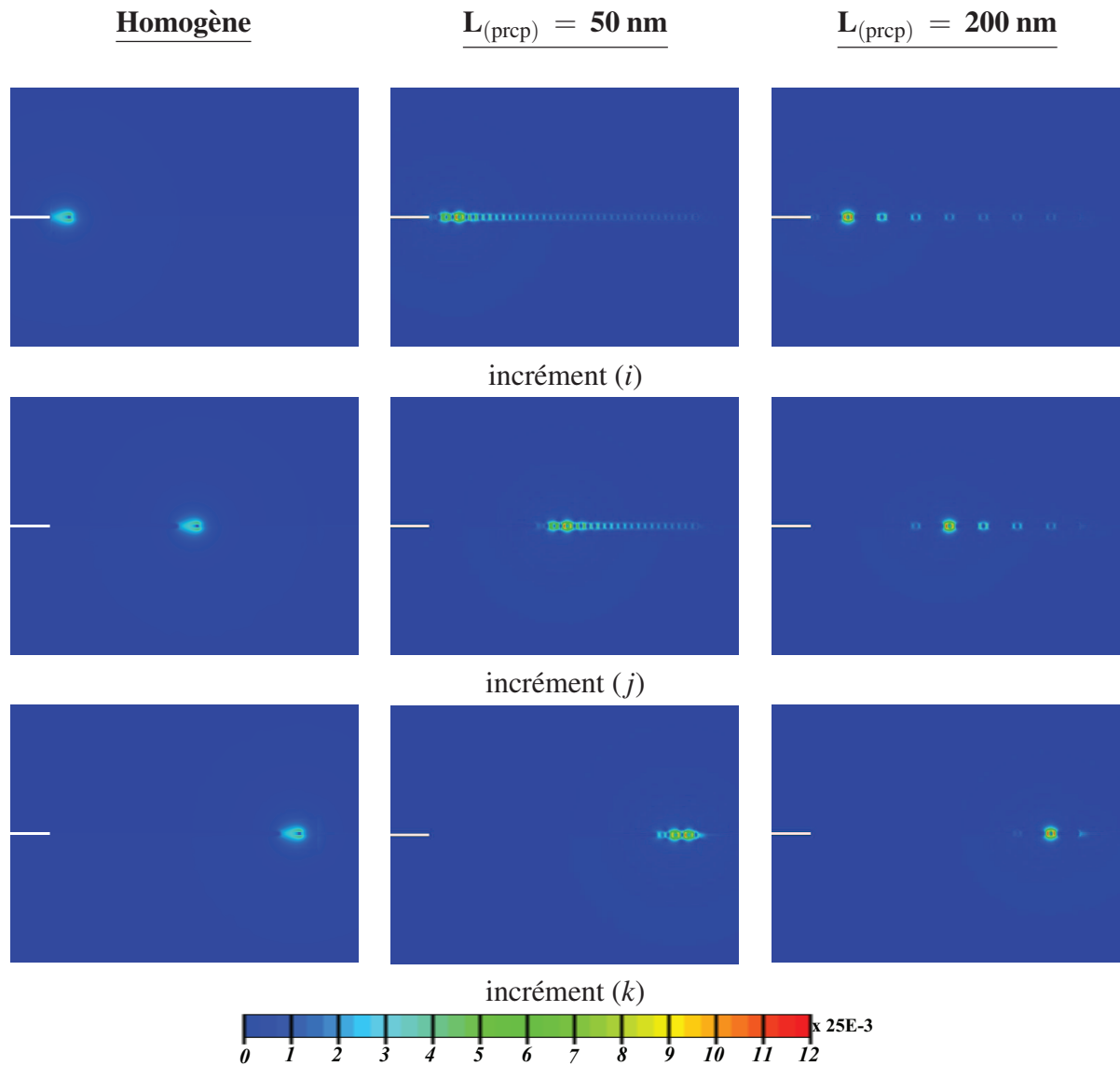


FIG. 4.23: Répartition et niveau du flux interne créé par les gradients de pression hydrostatique. Comparaison entre le cas de l'interface homogène caractérisée par un flux local à la pointe de la fissure et le cas des interfaces hétérogènes montrant une répartition du flux le long du joint de grains et concentré sur les bords des ligaments d'aluminium. Cas de vitesse de fissuration \dot{a}_0 pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

4.8. INFLUENCE DU PIÉGEAGE SUR LA COMPÉTITION ENTRE LA FISSURATION ET LA DIFFUSION

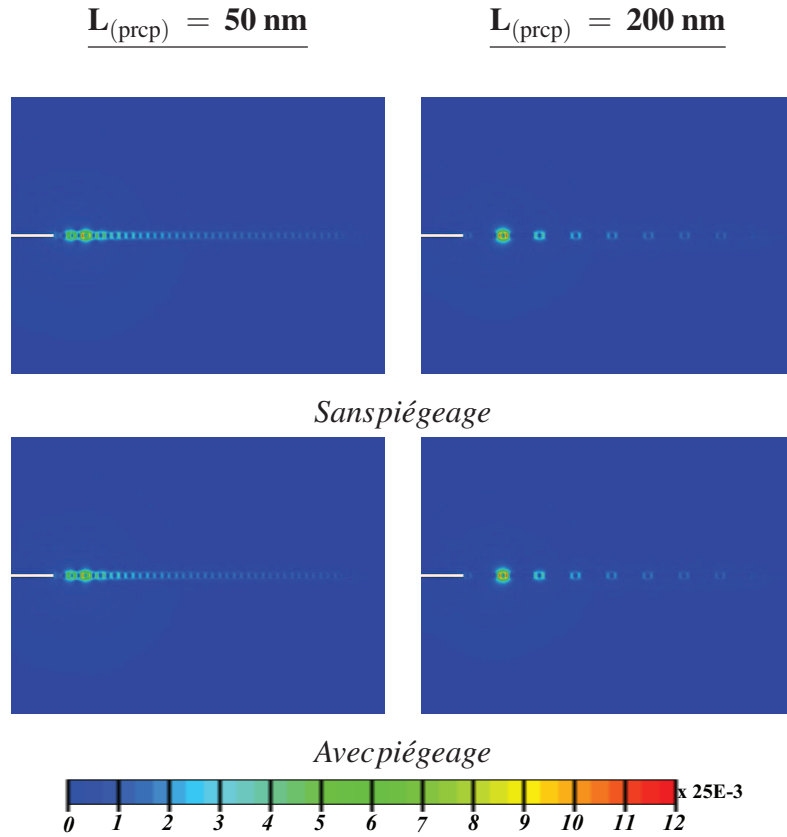


FIG. 4.24: Répartition des flux d'hydrogène le long des joints de grains dans les deux cas des l'interfaces hétérogènes. Comparaison entre les cas avec et sans flux imposés montrant un niveau et une distribution du flux comparables entre les deux cas.

4.8.2 Effet du piégeage aux précipités sur la vitesse de transition

L'étude de l'effet du piégeage sur la vitesse de transition entre les modes de fissuration est limitée au cas de diffusivité égale à $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, pour laquelle la transition commence à vitesse élevée. En l'occurrence, pour ce de coefficient de diffusion, la vitesse de transition se situe entre \dot{a}_5 et \dot{a}_6 et ce, pour l'interface homogène et des joints de grains hétérogènes avec les deux densités de précipités étudiées ($L_{(prcp)} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$). L'impact du piégeage est évalué aux vitesses de fissuration maximale \dot{a}_6 et minimale \dot{a}_0 dont les courbes relatives à \mathfrak{R} enveloppent celles correspondant aux autres vitesses \dot{a} . On obtient ainsi une vue d'ensemble du rôle du flux imposé et de la modification induite du niveau de concentration d'hydrogène à la pointe au cours de la propagation.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

Le flux imposé, aussi faible soit-il ², a un effet important. En effet, l'observation de l'impact du flux imposé à l'interface précipités - grains sur les profils de concentration (fig. 4.25) montre qu'à partir de l'état d'équilibre qui règne au moment de l'amorçage satisfaisant l'équation (Eq. 4.32), la quantité d'hydrogène présent autour des ligaments d'aluminium chute. La quantité d'hydrogène à l'amorçage de la fissuration est comparable entre les deux cas d'interfaces hétérogènes $L_{(prcp)} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$. Au cours de la propagation, **l'effet de taille des précipités devient remarquable**. L'augmentation de la taille de des précipités appuie l'atténuation du niveau de la concentration à l'interface. Le maximum de la concentration d'hydrogène C_H normalisée par C_0 autour de la pointe de la fissure au cours de la fissuration passe de $\mathfrak{R} \sim 1,8$ à $\mathfrak{R} \sim 1,5$ dans le cas de l'interface $L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$ et de $\mathfrak{R} \sim 1,8$ à $\mathfrak{R} \sim 1,6$ pour $L_{(prcp)} = 50 \text{ nm}$.

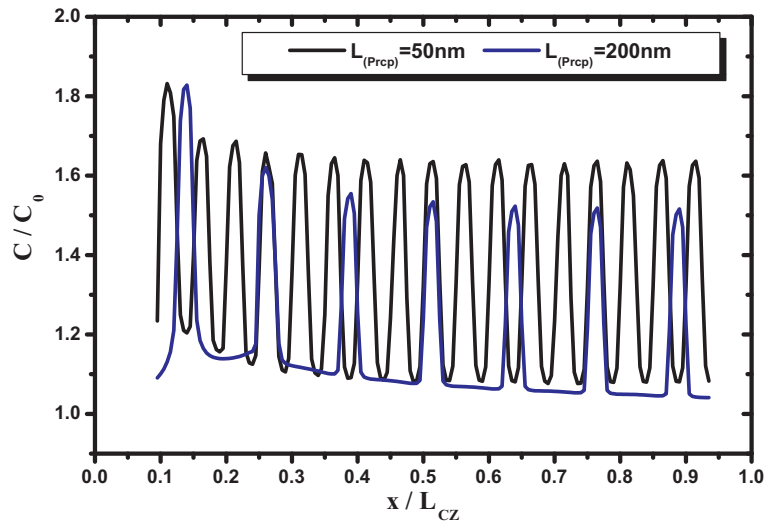


FIG. 4.25: Evolution des profils de concentration le long du joint de grains hétérogènes à l'amorçage et au cours de la fissuration à \dot{a}_0 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Réduction de la quantité d'hydrogène autour de la pointe en présence du piégeage par les précipités.

Les courbes de la figure 4.25 montrent la répartition de la quantité d'hydrogène, proportionnelle à la concentration C_H , le long des joints de grains hétérogènes lors de la fissuration avec prise en compte du piégeage comparé à celui sans piégeage. Ces courbes correspondent à une diffusivité égale à $10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et une vitesse de fissuration \dot{a}_0 . Les aires sous les courbes de cette figure ainsi que leurs pics montrent une réduction de la quantité d'hydrogène aux joints

² ~ 250 fois plus faible que la valeur maximale relevée pour le flux engendré par les gradients de pression hydrostatique (fig. 4.23).

4.8. INFLUENCE DU PIÉGEAGE SUR LA COMPÉTITION ENTRE LA FISSURATION ET LA DIFFUSION

des grains. Cette réduction est d'autant plus importante, au cours de la propagation, que les précipités sont plus longs. Il semble qu'une nouvelle concentration stationnaire s'établit en considérant le piégeage. En effet, au cours de la propagation, **le maximum de concentration tend vers une valeur qui varie peu et semble devenir constante** (fig. 4.26). Entre la concentration d'équilibre à l'amorçage et le niveau de la concentration maximale au cours de la fissuration, la diminution de la concentration dépend de la taille des précipités. La stabilisation des courbes est plus tardive dans le cas relatif à la taille la plus élevée des précipités ($L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$). La variation du niveau de concentration maximale cesse après un parcours plus important de la fissure dans le cas de ces précipités. Les courbes de concentrations minimales traduisent l'évolution de la quantité d'hydrogène derrière la pointe de la fissure au niveau des interfaces fraîches résultant de la fissuration.

Ces deux courbes montrent que l'augmentation de la taille des précipités, lieux de piégeage, réduit la concentration d'hydrogène présent à l'interface. En cet endroit, la concentration d'hydrogène passe de $\sim C_0$, dans les deux cas analogues ($L_{(prcp)} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$) sans flux imposé, à $0,9 \times C_0$ et $0,8 \times C_0$, respectivement pour $L_{(prcp)} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$ dans le cas de flux imposé. Cette réduction de la concentration minimale peut être aperçue comme une perte par désorption au niveau des précipités situés sur le joint fissuré.

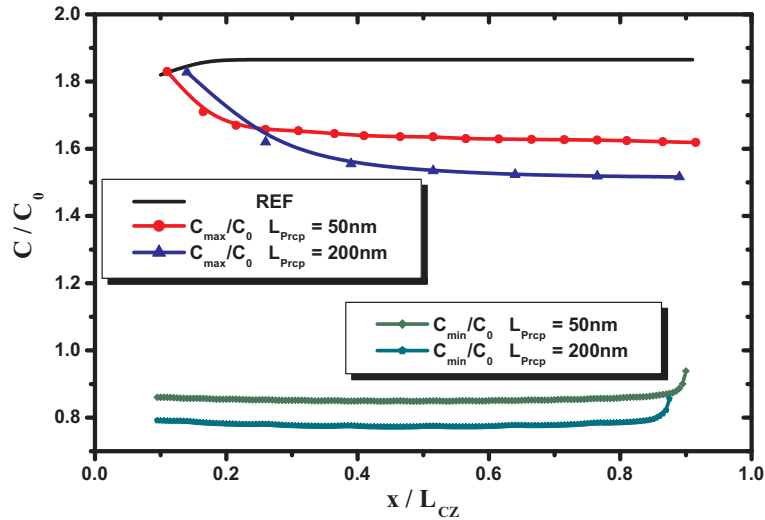


FIG. 4.26: Courbes des concentrations maximales C_H^{max} et minimales C_H^{min} d'hydrogène normalisées par la concentration initiale C_0 . Comparaison entre les cas avec et sans flux imposé au niveau des précipités dans le cas de vitesse de fissuration \dot{a}_0 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

L'écart entre les courbes relatives à chaque cas, avec et sans piégeage, en fonction de la taille des précipités, traduit de manière qualitative l'effet du piégeage sur la disponibilité de l'hydrogène à l'interface. A l'interface, cet écart est la différence entre la quantité d'hydrogène drainée

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

sous l'effet de la pression hydrostatique qui représente un gain pour le rapport d'amplification de concentration C_H et celle perdue par piégeage. Ce dernier ramène le problème à un nouvel état équivalent à un problème à concentration initiale d'hydrogène plus basse. L'équation (4.35), définissant la concentration d'équilibre comme une fonction de la concentration initiale, permet de remonter aux résidus d'hydrogène intervenant dans le processus de fragilisation en cas de piégeage aux précipités. L'équilibre est établi suivant l'équation la relation (4.36).

$$C_0^{new} = C_H^{p, new \acute{e}q} / \mathfrak{R}^{new} , \quad (4.36)$$

où C_0^{new} est la nouvelle concentration initiale prenant en considération la "perte" due au piégeage et analogue à C_0 dans le cas sans piégeage, $C_H^{p, new \acute{e}q}$ est la concentration d'hydrogène à l'équilibre résultant de la diffusion assistée par la pression hydrostatique en cas de flux imposé et \mathfrak{R}^{new} est le nouveau rapport d'amplification de la concentration correspondant. Cet équation permet de modifier l'analyse des calculs de compétition entre la vitesse de propagation de fissures et la diffusion en prenant comme référence d'équilibre le nouveau rapport \mathfrak{R}^{new} .

Par analogie avec les calculs sans piégeage, deux calculs avec piégeage aux précipités à vitesse de propagation égale à \dot{a}_6 sont effectués pour les deux tailles de précipités considérées. Le but de ces calculs est d'étudier de manière qualitative l'effet de la vitesse de propagation des fissures en présence du piégeage dans le cas de la vitesse maximale de fissuration. Les cartes de la distribution de l'hydrogène au cours de la propagation (fig. 4.27) montrent que la quantité d'hydrogène présent à l'interface chute de manière spectaculaire dans ce cas des interfaces hétérogènes. Il est important de rappeler qu'à l'amorçage, la concentration part de l'équilibre C_0 . Au cours de la propagation, la concentration en avant de la pointe de la fissure, contrairement au cas sans hydrogène, diminue à cause du piégeage. Au passage de la pointe de la fissure, elle augmente grâce à l'augmentation de la pression hydrostatique. Derrière la pointe, l'entourage de l'interface est quasiment dénudée d'hydrogène. La concentration est quatre fois plus faible que la concentration initiale dans le cas de $L_{prcp} = 200$ nm alors qu'elle est deux fois plus faible que C_0 dans le cas $L_{prcp} = 50$ nm.

La variation de la concentration maximale C_H^{max} normalisée par la concentration initiale C_0 à la pointe de la fissure correspondant au facteur d'amplification \mathfrak{R} est reportée par la figure 4.28 pour les deux tailles de précipités à \dot{a}_6 . Une régression, au cours de la propagation, de la concentration au voisinage de la pointe de la fissure est notée. Elle est d'autant plus importante pour les précipités les plus longs. La concentration maximale varie de la concentration d'équilibre à l'amorçage à une concentration presque égale à la concentration initiale ($\sim 1,1 \times C_0$) à la fin du parcours de la fissure faisant $2 \mu m$.

4.8. INFLUENCE DU PIÉGEAGE SUR LA COMPÉTITION ENTRE LA FISSURATION ET LA DIFFUSION

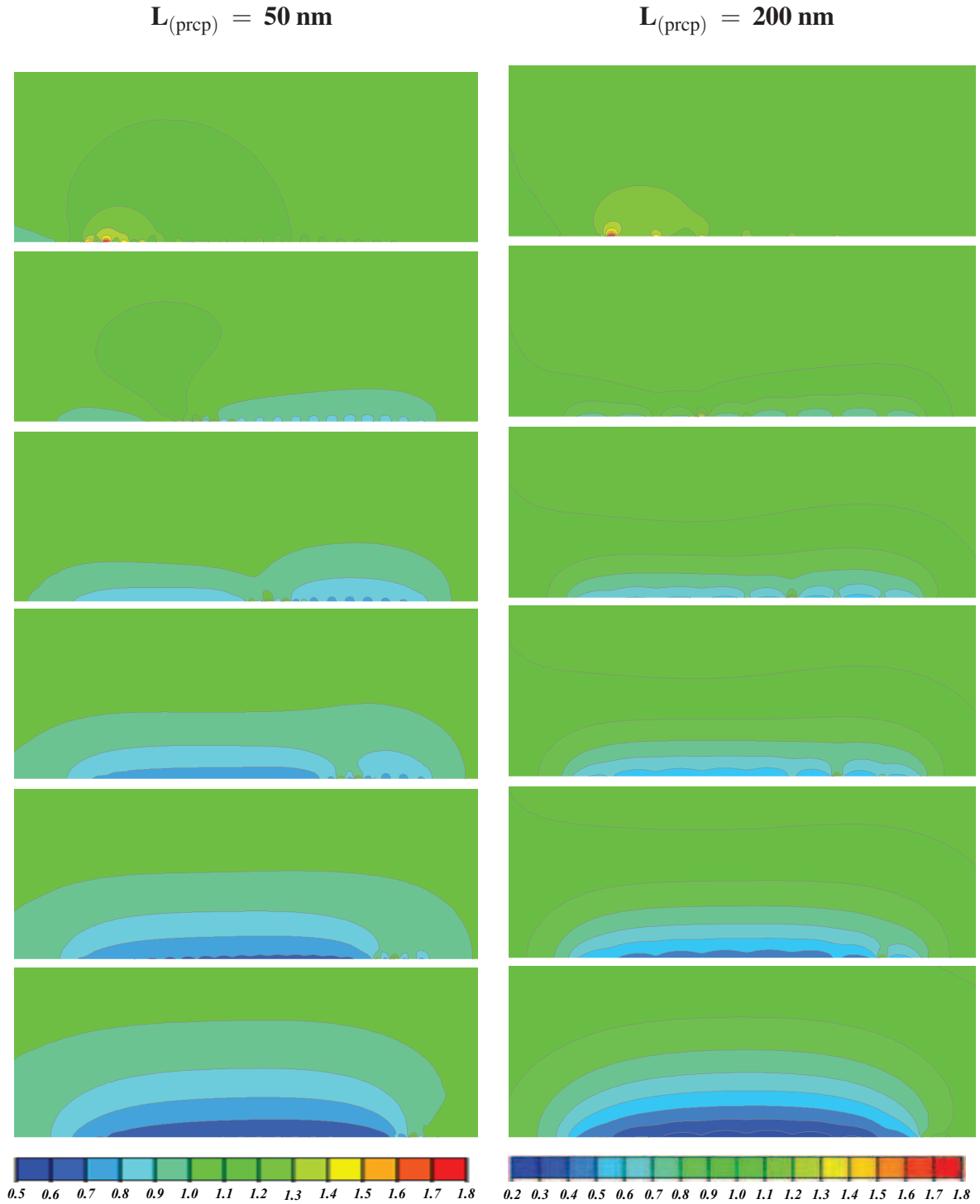


FIG. 4.27: Variation de la concentration d'hydrogène (normalisée par C_0) au voisinage du joint de grains à l'amorçage et au cours de la fissuration à vitesse de fissuration maximale à $\dot{\epsilon}_6$ pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans le cas de flux imposé (piégeage par les précipités). Diminution de la concentration d'hydrogène au cours de la propagation de fissure s'accroissant en augmentant la taille des précipités.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

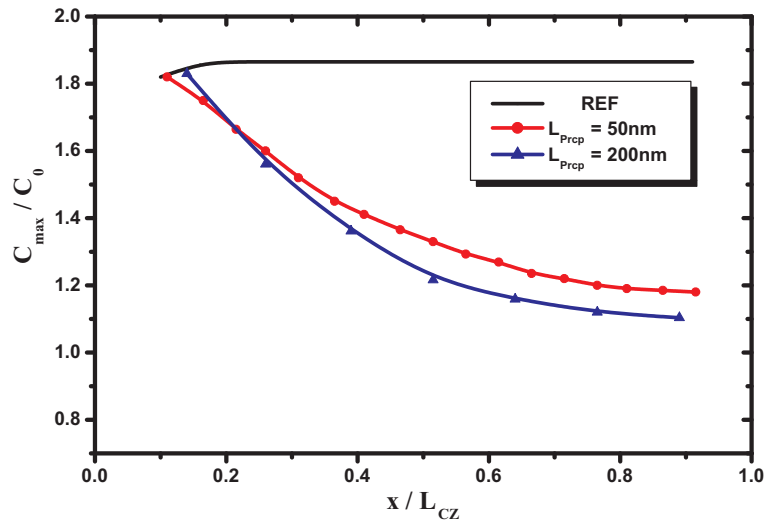


FIG. 4.28: Courbes de concentration maximale C_H^{max} d'hydrogène normalisée par la concentration initiale C_0 . Une comparaison entre les cas avec et sans flux imposé au niveau des précipités dans le cas de vitesse de fissuration à \dot{a}_6 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ montrant une forte réduction du rapport d'amplification \mathcal{R} due, à la fois, à la vitesse de fissuration élevée et au piégeage.

Ces derniers calculs montrent l'effet des trois facteurs étudiés, à savoir :

- l'effet de la vitesse de propagation,
- l'effet de la diffusion
- et l'effet du piégeage de l'hydrogène par les précipités.

La variation de la quantité d'hydrogène au voisinage de la pointe de la fissure résulte de la compétition et de l'interaction entre ces trois paramètres. Les gradients de contraintes sont la force motrice permettant à l'hydrogène d'affluer vers la pointe de la fissure. La diffusion réticulaire est le mécanisme de transport de l'hydrogène (les dislocations ne sont pas prises en compte). L'augmentation de la vitesse de fissuration s'oppose à l'effet de la diffusion de l'hydrogène vers la zone de processus de rupture. Le piégeage de l'hydrogène aux précipités diminue la quantité d'hydrogène libre de mouvement à l'interface. Avec les vitesses de propagation élevées, le piégeage conduit à une déficience importante d'hydrogène à l'interface. Ce manque en hydrogène peut anéantir l'effet favorable à la diffusion des gradients de contraintes. La concentration courante de l'hydrogène à la pointe de la fissure, au cours de la propagation en présence de piégeage, peut être exprimée comme

$$C(x, y, t) = C_H^{p, \acute{e}q} f(\dot{a}) - C_{pg}. \quad (4.37)$$

où $C(x,t)$ est la concentration d'hydrogène à un instant t en un point quelconque ne se trouvant pas sur les précipités, $f(\dot{a})$ est une fonction de la vitesse de fissuration \dot{a} et C_{pg} la concentration d'hydrogène piégé par les précipités. Cet équation peut être réécrite en fonction de la concentration initiale et par substitution de $C_H^{p,eq}$ par son expression à travers la relation (4.35) et devient

$$C(x,t) = C_0 (\mathfrak{R} - \theta) - C_{pg} \quad ; \quad 0 \leq \theta \leq (\mathfrak{R} - 1). \quad (4.38)$$

telle que θ est une fonction de la vitesse de propagation qui traduit la perte d'hydrogène, par rapport à l'état d'équilibre, induite par l'augmentation des vitesses de propagation. En l'absence de piégeage, le minimum qui peut être atteint par la concentration maximale à la pointe de la fissure est C_0 . Si le piégeage est présent, la concentration peut descendre en dessous de C_0 à vitesse de propagation élevée.

4.9 Conclusion

Les simulations de diffusion assistée par la contrainte, pour une vitesse de fissuration donnée, à partir d'un préchargement correspondant au seuil de propagation montrent :

- que la concentration d'hydrogène suit l'avancée de la fissure en termes de répartition et d'amplitude tant que la propagation a lieu jusqu'à une vitesse maximum notée \dot{a}^{TR} .
- Lorsque la vitesse d'avancée de la fissure est égale ou supérieure à \dot{a}^{TR} , la diffusion de l'hydrogène, même assistée par le gradient de contrainte n'est plus suffisante et cela se traduit par une répartition d'hydrogène plus étirée et d'une concentration émoussée vis-à-vis de la répartition initiale, à l'amorçage de la propagation.
- L'observation d'une telle vitesse de transition peut être invoquée pour interpréter la transition entre le mode de rupture intergranulaire fragile observé tant que $\dot{\epsilon} \leq \dot{\epsilon}^{TR}$ vers ductile pour $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}^{TR}$. La valeur de $\dot{\epsilon} \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ est observée expérimentalement selon les traitements thermiques considérés.
- L'origine de cette transition serait un apport d'hydrogène insuffisant pour alimenter le mécanisme de fragilisation intergranulaire dès lors que la vitesse de propagation dépasse \dot{a}^{TR} . Cette dernière valeur dépend du coefficient de diffusion considéré, qui représente l'influence de la microstructure intragranulaire sur la diffusion de l'hydrogène.

Dans le cas de joints de grains hétérogènes, deux effet antagonistes apparaissent. Nous avons noté, au chapitre 3, que l'hétérogénéité du joint induit une ténacité diminuée et par conséquent un niveau de contrainte autour de l'entaille également diminué à l'amorçage de la propagation.

CHAPITRE 4. ANALYSE DE LA COMPÉTITION ENTRE VITESSE DE PROPAGATION DE FISSURE ET DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE

Compte-tenu du mécanisme de diffusion assistée par la pression hydrostatique ; l'influence sur la quantité d'hydrogène disponible autour de l'entaille s'en trouve notablement diminuée. Ceci est illustré pour un facteur d'amplification de la concentration $\mathfrak{R} = 1,96$ dans le cas d'une interface homogène et $1,2 < \mathfrak{R} < 1,8$ dans le cas hétérogène.

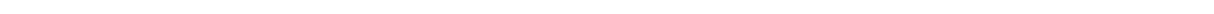
Dès lors, l'interface hétérogène serait moins affectée par la fragilisation car la quantité d'hydrogène disponible pour alimenter ce mécanisme est inférieure à celle d'une interface homogène. Cette observation est en accord avec les observations reportées au chapitre 2 où l'on a relevé une sensibilité à l'hydrogène moindre pour les microstructures comportant des précipités aux joints de grains. Cet effet serait amplifié en considérant une désorption de l'hydrogène le long des ligaments des précipités rompus.

Qualitativement, en considérant une estimation de la vitesse de fissuration selon $\dot{a}^R = l_0/t_R$, avec l_0 la longueur initiale du ligament et t_R le temps à rupture, \dot{a}^{TR} apparaît pour \dot{a}_5 avec $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, et \dot{a}_2 pour $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Ces vitesses de transition correspondent à un chargement mécanique à des vitesses de déformation $\dot{\epsilon}_0$ égales à 10^{-4} s^{-1} et 10^{-6} s^{-1} , respectivement (cf. tab. 4.1).

Ces prédictions sont en accord avec les observations pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, raisonnable pour les alliages d'aluminium. Ces résultats indiquent qu'il est important de prendre en considération la compétition entre vitesse de diffusion et vitesse de propagation pour rendre compte des effets de vitesse de déformation sur le mode de rupture. L'influence de l'hétérogénéité du joint de grains est modeste pour ce qui concerne la tenue mécanique des interfaces (au mieux -20 % sur la ténacité, cf. Chapitre 3). En revanche, une telle réduction de la concentration de contrainte autour de l'entaille conduit à une baisse importante de l'hydrogène diffusant vers l'entaille et participant à la fragilisation. Cette observation suggère in fine que la précipitation a un rôle bénéfique en terme de résistance à la fragilisation par l'hydrogène en réduisant la quantité d'hydrogène disponible pour la fragilisation.

5

Conclusion Générale et perspectives



5.1 Rappel de la démarche

Le phénomène de fragilisation par l'hydrogène est un problème multi-physique faisant intervenir des paramètres microstructuraux, électrochimiques et mécaniques. Ce travail est une tentative de caractérisation et de compréhension de la fragilisation par l'hydrogène d'un alliage d'aluminium de la série 7xxx, à basse teneur en cuivre. La compréhension de l'effet de la microstructure, principalement les **précipités intergranulaires**, sur la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène est l'enjeu majeur de ce travail.

Pour mettre en évidence les mécanismes responsables de la fragilisation par l'hydrogène et le rôle des différents paramètres de ce problème, deux axes sont suivis conjointement. Une étude expérimentale basée sur une simplification du problème de fragilisation par l'hydrogène est conçue pour se focaliser sur le **mécanisme de rupture** (FPH), sans pour autant perdre de vue le second axe de l'étude, en l'occurrence, **la modélisation et la simulation numérique à l'échelle mésoscopique** du problème.

La technique du dépôt de nickel semble être suffisamment efficace pour isoler les effets de la fragilisation par l'hydrogène des autres mécanismes ayant lieu au cours des essais de corrosion sous contrainte, répertoriés dans la littérature. La corrosion et la dissolution du métal sont empêchées grâce à la couche de nickel qui protège le substrat d'aluminium du contact direct avec la solution tout en assurant un pré-chargement en hydrogène sans confrontation avec le problème de formation de film d'oxyde protecteur. Cette démarche expérimentale permet de traiter le problème de la fragilisation par l'hydrogène seul. Les phases de chargement : électrochimique, en hydrogène, et mécanique, en traction, des éprouvettes sont séparés. Ceci permet de découpler des paramètres expérimentaux tels que la durée de chargement en hydrogène, la microstructure et les paramètres liés aux essais mécaniques. Cependant, on doit être conscient de la forte interaction entre ces différents paramètres lors du processus de fragilisation par l'hydrogène. Particulièrement, deux facteurs sont variés séparément : l'état microstructural du matériau, à travers deux couples de traitements thermiques et la vitesse de déformation macroscopique imposée. Cette vitesse varie dans une plage de trois décades à partir d'une vitesse minimale de $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$.

L'étude numérique porte sur la tenue mécanique du joint de grains. La fragilisation par l'hydrogène étant intergranulaire. Afin de mettre en évidence les effets de la microstructure, et plus précisément l'influence d'une précipitation MgZn_2 le long des joints de grains, une comparaison de l'énergie de cohésion d'une interface sans précipités et celle d'une interface avec une

répartition de précipités de tailles variables, est menée. L'effet de taille des précipités fragilisant sur la **ténacité** est évalué. Par la suite, un couplage entre les champs mécaniques, obtenus au cours d'une fissuration à vitesse de propagation contrôlée, avec la diffusion de l'hydrogène vers le fond d'entaille, est analysé. Deux configurations sont traitées, à savoir, une interface libre de précipités permettant de mettre en évidence la **vitesse de transition** entre les modes de rupture et une interface hétérogène avec deux répartitions différentes de précipités intergranulaires, dans le but d'étudier l'effet de leur densité sur la répartition de l'hydrogène, au cours de la fissuration et de servir, par la suite, pour étudier le piégeage.

Un bilan global de ce travail est maintenant dressé. Une discussion des principaux résultats est faite. Enfin, des perspectives à cette étude et des ouvertures potentielles sont proposées.

5.2 Bilan et conclusion générale

Les observations microscopiques montrent que les traitements thermiques agissent à la fois sur la nature des précipités, leurs densités et leurs tailles. La sensibilité du matériau à la fragilisation par l'hydrogène révèle une **dépendance importante par rapport à l'état microstructural**. Cette sensibilité est principalement observée à travers le taux de fragilisation, mais aussi au niveau des modes de rupture. L'influence de la microstructure est plus visible aux basses vitesses de déformation macroscopique. La réduction de l'allongement à rupture est plus élevée dans le cas des traitements T4 (T4 et T4-bis) que T6 (T6 et T6-bis). Le taux de fragilisation est maximal dans le cas des quatre traitements thermiques étudiés, à la vitesse de déformation de $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. A cette vitesse, le taux surfacique de fragilisation varie dans un intervalle de 50 à 100 % de la surface de rupture, en fonction du traitement thermique. T6-bis est l'état microstructural le plus résistant à la fragilisation par l'hydrogène avec un taux de fragilisation évalué à $\sim 50 \%$. Le maximum de fragilisation (100 %) correspond au traitement T4 pour lequel le matériau est le moins immunisé contre l'effet de l'hydrogène. La comparaison des traitements thermiques montre que les états microstructuraux T-bis sont moins sensibles à la fragilisation par l'hydrogène que les états T. Cette sensibilité est observée à deux échelles. A l'échelle macroscopique, la déformation à rupture est plus faible dans le cas des traitements T (T4 et T6) que T-bis (T4-bis et T6-bis). Sur les faciès de rupture, le taux de fragilisation montre un écart maximal de $\sim 40 \%$, à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, et de l'ordre de 50 %, à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (entre T4 et T6-bis). Cet écart est moins prononcé aux moyennes et hautes vitesses de déformation (à partir de $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

En plus des modes de rupture dominants (fragile intergranulaire aux basses vitesses de dé-

formation et transgranulaire à cupules aux vitesses de déformation élevées), **deux autres modes de rupture sont observés**. Aux vitesses intermédiaires ($\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5}$ et 10^{-4} s^{-1}), les traitements thermiques T6 et T6-bis montrent une sensibilité à la rupture **transgranulaire "fragile"**. Le taux surfacique de la rupture transgranulaire maximal correspond à T6, à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et vaut $\sim 20 \%$. Ces mêmes traitements thermiques marquent une transition supplémentaire. Ils montrent une tendance à rompre de manière **ductile intergranulaire** avant de finir par une rupture ductile transgranulaire dans le cas des vitesses de déformation macroscopique élevées.

La caractérisation de la précipitation intergranulaire montre l'existence de deux populations différentes de précipités. Premièrement, une précipitation micrométrique dont la densité surfacique est plus élevée dans le cas des traitements T-bis, avec une différence de l'ordre de 25 % et 15 %, respectivement, entre les états T4 et les états T6. L'accroissement de cette population est, visiblement, due au maintien à 300°C durant 30 minutes simulant l'effet d'une trempe lente. Ensuite, une population nanométrique de précipités, dont la densité est élevée, est observée dans le cas des traitements thermiques T6 et T6-bis.

D'après l'étude de la sensibilité des différents états microstructuraux modèles à la fragilisation par l'hydrogène et la caractérisation de la précipitation, il s'avère qu'une augmentation de la densité des précipités micrométriques offre une meilleure résistance à l'hydrogène. **L'observation d'un mélange fragile - ductile, dès le début de la fissuration**, aux basses vitesses de déformation, notamment dans le cas du traitement T4-bis (traitement correspondant à la densité des précipités micrométriques la plus élevée), est l'un des indicateurs du rôle bénéfique des précipités intergranulaires. Les traces de plasticité localisée sur des facettes de grains dans les zones de rupture fragile intergranulaire, ainsi que les ponts et les ligaments ductiles semblent être liés à la **PFZ** (Precipitate Free Zone) dont la taille aurait augmenté lors de la formation des précipités micrométriques.

Peut-on parler de décohésion ? L'analyse des faciès de rupture dans le cas de T4-bis semble montrer que la rupture est mixte. Concernant les traitements T6, des précipités intergranulaires nanométriques sont observés sur les faciès. Ceci prouve que la fissure passe à moins de 20 nm du plan de joint. Dans le cas de T4, à basse vitesse de déformation, conditions pour lesquelles l'échantillon marque une sensibilité maximale à l'hydrogène (un taux de fragilisation égal à 100 %), les facettes de grains sont lisses, ne présentant aucune trace de ductilité localisée. Nos observations des joints triples, à l'échelle des précipités micrométriques montrent la décohésion des interfaces précipités - matrice. Ces observations sont en bon accord avec la bibliographie (observations MET) qui montre la décohésion le long du joint et des interfaces précipités -

matrice. Le rôle de la décohésion dans la rupture des joints de grains est étudié en détail par simulation dans le chapitre 3.

L'étude expérimentale menée dans ce travail met en évidence l'importance de l'aspect dynamique des essais. La sensibilité à la rupture fragile par l'hydrogène de l'alliage AA7108 est étroitement liée à la vitesse de déformation macroscopique imposée. Il apparaît que ce paramètre devance la microstructure dans son effet sur la fragilisation par l'hydrogène. L'accroissement de l'aire de la surface fragile en fonction de la réduction de la vitesse de déformation imposée est un dénominateur commun aux quatre états microstructuraux. Cependant, l'ampleur de l'impact de la vitesse macroscopique varie d'un traitement thermique à l'autre. Les échantillons ayant subi le traitement thermique T4 montrent une sensibilité plus élevée à la vitesse de traction que les autres traitements. Parmi les courbes donnant le taux de fragilisation intergranulaire des différents états microstructuraux en fonction de la vitesse de traction, celle de T4 est la plus raide. Entre $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, les traitements T4 et T6 sont caractérisés par la baisse de fragilité la plus élevée. Les taux de fragilisation entre ces vitesses diminuent de $\sim 50 \%$ pour T4 et T6 alors que cette réduction ne dépasse pas les 20% dans le cas de T4-bis et T6-bis.

Le rôle de la vitesse de déformation macroscopique imposée en traction ne se limite pas à influencer la morphologie de la rupture et le taux de fragilisation. La vitesse de propagation de fissure est sensible à la vitesse de déformation. L'aspect "dynamique" de la fragilisation par l'hydrogène nécessite la mise en jeu de paramètres dépendant du temps. Le phénomène de la fragilisation par l'hydrogène, tel que traité avec la présente méthodologie expérimentale, est synonyme de la fissuration assistée par l'hydrogène interne au matériau (Internal Hydrogen Assisted Cracking : IHAC). Contrairement aux essais basés sur un chargement en hydrogène et une sollicitation mécanique simultanés, **la diffusion interne de l'hydrogène**, dans ce cas d'étude, semble être **le paramètre dépendant du temps le plus important**. Le chapitre 4 est dédié à l'étude d'une éventuelle compétition entre les paramètres de chargement mécanique (la vitesse de déformation macroscopique) et la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur des échantillons.

Le premier chapitre numérique (chapitre 3) est consacré à l'effet de l'hydrogène sur la tenue mécanique des joints de grains. Inspiré de l'étude expérimentale menée dans ce travail et de la littérature, une fissure débouchante entre deux grains élastiques linéaires isotropes sollicités en mode I est considérée. L'interface est simulée à l'aide de zones cohésives tenant compte des propriétés de chaque constituant du joint de grains (précipités MgZn_2 et "ligaments d'aluminium"). Dans un premier temps, **la diffusion de l'hydrogène n'est pas considérée**. Les **précipités in-**

tergranulaires sont pré-fragilisés. La contrainte critique de décohésion de l'interface précipités - matrice est réduite de 80 % par rapport à celle des interfaces matrice-matrice. Le but de ce modèle est d'étudier **l'effet de la distribution des précipités sur la ténacité**. Une comparaison de la ténacité d'un joint de grains libre de précipités avec un joint contenant une répartition de précipités de tailles variables est présentée. L'analyse de l'effet du rapport : taille des précipités / taille des "ligaments d'aluminium" sur la ténacité montre que cette dernière diminue en augmentant la taille des précipités intergranulaires. Une distribution plus fine de précipités, en faveur des "ligaments d'aluminium", semble donner une meilleure tenue à l'interface. **Au maximum, la ténacité du joint de grains est réduite de ~ 23 %.** Cette réduction maximale correspond à une taille maximale de précipités (200 nm) et une taille minimale des "ligaments d'aluminium" (50 nm). Cette étude montre que **le seul impact des précipités pré-fragilisés par l'hydrogène n'est pas suffisant** pour interpréter les observations expérimentales montrant des taux de fragilisation élevés qui peuvent aller jusqu'à 100 % des faciès ainsi qu'une diminution de l'allongement à rupture d'un facteur ~ 2 à 4. Néanmoins, le piégeage de l'hydrogène par les précipités contribue à la baisse de la cohésion des interfaces et à créer des microfissures en avant de la fissure principale, qui changent localement la répartition des contraintes.

Le modèle micromécanique adopté pour l'étude de la variation de la ténacité en fonction de la densité des précipités au joints de grains (chapitre 3) est enrichi en incorporant la diffusion de l'hydrogène assistée par la contrainte hydrostatique (chapitre 4). Les paramètres de ce modèle sont ajustés de manière à imposer la vitesse de fissuration pour analyser la compétition entre les vitesses d'avancée de la fissure et la diffusion de l'hydrogène vers le fond d'entaille. Cette partie de l'étude se présente en trois volets. D'abord, une analyse de l'interface homogène montre que la diffusion d'une quantité d'hydrogène, vers la pointe de la fissure, suffisante pour la fragilisation, est limitée par une **vitesse critique de fissuration**. Une fois cette vitesse dépassée, la concentration de l'hydrogène présent autour de l'entaille est réduite, en comparaison avec sa valeur avant la propagation de la fissure. Cette vitesse critique de transition pourrait séparer les deux principaux modes de rupture : fragile et ductile. Cependant, nous rappelons que cette analyse ne tient pas compte de la plasticité (piégeage de l'hydrogène par la zone plastique). La mobilité de l'hydrogène, régie par la diffusivité, simulée par deux coefficients de diffusion effectifs différents (10^{-12} et 10^{-14} s^{-1}), et pouvant dépendre principalement de la microstructure, influence la vitesse de transition. Une microstructure tolérant une mobilité relativement élevée (10^{-12} s^{-1}) correspond à une transition entre modes de rupture à vitesse de fissuration plus élevée : à partir de \dot{a}_5 . En revanche, dans le cas de $D_H = 10^{-14} \text{ s}^{-1}$, la transition se passe à partir de la vitesse de fissuration \dot{a}_2 .

La notion de vitesse de transition entre les modes de ruptures est également mise en évidence dans le cas des interfaces hétérogènes avec différentes répartitions de précipités le long du joint de grains. Le champ de concentration d'hydrogène est modifié par la présence des précipités. Le facteur d'amplification de la concentration à la pointe de la fissure est réduit à cause de la réduction du niveau de chargement critique à rupture. En comparaison avec l'interface homogène, la zone de concentration d'hydrogène au voisinage de l'interface est diminuée. Il semblerait que les précipités donnent une meilleure résistance à la fragilisation par l'hydrogène. Une augmentation de la taille des précipités intergranulaires serait bénéfique pour la résistance à la fragilisation. Néanmoins, l'impact de la précipitation sur la vitesse critique de transition entre modes de rupture reste comparable entre l'interface homogène et l'interface hétérogène. L'analyse de la compétition entre vitesse de fissuration et diffusion de l'hydrogène vers le fond de la fissure, menée dans cette étude, se limite à tester sept valeurs de vitesse de fissuration. La transition entre les modes fragile intergranulaire - ductile se passe entre deux de ces valeurs.

Imposer un flux sortant le long du joint de grains, au niveaux des précipités, semble une piste raisonnable, à l'échelle de l'étude menée, pour comprendre l'effet des précipités et expliquer la dépendance entre densité de précipités et sensibilité à la fragilisation. Ce flux simule le piégeage de l'hydrogène par les précipités intergranulaires en avant de la fissure, tant que les interfaces précipités - matrice ne cèdent pas. Il simule également la désorption : au niveau des microfissures créées par la décohésion des interfaces précipités - matrice en avant de la fissure dans la zone engagée dans le processus de rupture (au voisinage proche de la pointe) et par les lèvres de la fissure, surfaces fraîches créées au cours de la propagation. Ces deux mécanismes (piégeage et désorption) réduisent la quantité d'hydrogène mobile libre de diffuser vers la position courante de la pointe de la fissure au cours de son avancée. Les calculs montrent qu'une taille et une densité élevées de précipités offrent une meilleure résistance à la fragilisation, ce qui est en accord avec les observations MET de la bibliographie. Les précipités au joint de grains réduisent, modestement, la ténacité des interfaces. Ils réduisent, également la concentration de l'hydrogène mobile par piégeage. La décohésion "prématurée" (en avant de la pointe principale de fissure) des interfaces hétérogènes diminue, par désorption, la quantité d'hydrogène disponible pour affluer vers la pointe. Ce manque en hydrogène mobile abaisserait la sensibilité de l'alliage à la fragilisation. Ceci peut expliquer la chute de la fragilité de l'alliage lorsque le traitement thermique favorise la précipitation intergranulaire.

En résumé, dans le cas des basses vitesses, l'hydrogène mobile trouve le temps de diffuser vers la pointe de la fissure ce qui permet d'alimenter un mécanisme de décohésion des joints de grains et favorise la fragilisation des interfaces précipités - matrice. Par contre, aux vitesses

élevées, la concentration en hydrogène diminue et tout mécanisme de rupture impliquant la présence d'hydrogène s'en trouve inhibé. L'effet de la microstructure, particulièrement des précipités intergranulaires, sur la sensibilité à l'hydrogène vient corroborer ce constat. La faible concentration en hydrogène mobile dans le cas des échantillons dont le traitement thermique favorise la précipitation et la faible diffusivité réduisent la fragilisation par l'hydrogène. Si en plus, l'hydrogène est piégé par les précipités et les surfaces fraîches créées par la fissuration, principale à la pointe ou locale en avant de la fissure, au niveau des précipités, favorisent sa désorption, ces quantités d'hydrogène seraient exclues de la contribution à la fragilisation.

5.3 Perspectives

A la suite à cette étude, des pistes à explorer se présentent, aussi bien expérimentalement que par simulation numérique. La technique expérimentale mise en place et exploitée dans le cadre de ce travail permet d'étudier, exclusivement, la fragilisation par l'hydrogène parmi les autres phénomènes ayant lieu au cours des essais de corrosion sous contrainte. Cette méthode est fiable pour comparer différentes microstructures, pour séparer chargement électrochimique en hydrogène et mécanique et offre une meilleure analyse des faciès de rupture (en l'absence de corrosion derrière la fissure) et par conséquent une meilleure compréhension des mécanismes responsables de la rupture assistée par l'hydrogène. Egalement, la maîtrise des paramètres de chargement en hydrogène, notamment le temps de chargement à travers le dépôt de nickel, permet l'élaboration d'échantillons pré-chargés, à quantités d'hydrogène contrôlées. Cette technique expérimentale peut être utilisée pour d'autres alliages si une concentration en hydrogène mobile similaire est recherchée pour des microstructures différentes. Pour bien exploiter la méthode expérimentale développée, il faudrait tester aussi d'autres modes de sollicitation mécanique. Il est également conseillé de mener ces essais sous atmosphère contrôlée (inerte), pour limiter une ré-oxydation possible au cours de la propagation.

Sur le plan de la modélisation, il sera fort intéressant de prendre en compte la plasticité locale au voisinage du joint de grains, d'abord pour estimer le champ de contrainte localement et pour tenir compte de la plasticité dans le piégeage de l'hydrogène. Il s'agit d'évaluer la répartition de la déformation plastique le long d'une étendue de 2 microns en modélisant le piégeage de l'hydrogène par les dislocations de manière analogue à Sofronis et McMeeking [Sofronis & McMeeking, 1989]. Une telle étude permettrait de mieux estimer la répartition de l'hydrogène autour de l'entaille et de savoir si cette dernière alimenterait ou inhiberait le mécanisme de la fragilisation par l'hydrogène.



Annexe

Dépôt électrochimique de nickel sur l'aluminium : Procédé

Une couche nickel peut être déposée sur des métaux par deux voies différentes :

- Un dépôt **chimique** à partir d'une solution aqueuse contenant du nickel sans application de courant électrique.
- Un dépôt **électrolytique** par électrolyse à partir de sels de nickel dissous en utilisant un courant continu pour réduire le nickel à l'état métallique.

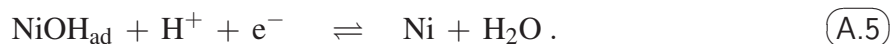
Dans cette étude, la deuxième technique est adoptée en utilisant le bain de Watts. La réaction chimique responsable de ce processus de dépôt est :



Cette réaction se décompose comme suit :



et cela suivant l'une des deux réactions suivantes :



Pour garantir un dépôt adhérent susceptible de résister au chargement par l'hydrogène, il est nécessaire de prêter beaucoup d'attention et de soin à l'état de surface initial des éprouvettes. En effet, il est absolument indispensable que les surfaces de l'échantillon soient polies miroir, avec une finition jusqu'aux fractions de micron.

A.1 Dégraissage et rinçage

Il est nécessaire tout d'abord d'éliminer les pollutions de surfaces venant de l'usinage et des manipulations en utilisant un solvant organique. La composition du dégraissant ne doit pas contenir des éléments capables d'altérer la surface.

A la fin du dégraissage et à chaque passage d'un bain à l'autre, il est recommandé de rincer l'échantillon à l'eau distillée.

A.2 Décapage et dépassivation

Il est impossible d'effectuer un revêtement sur l'aluminium sans se débarrasser de la couche d'oxyde. Comme l'oxydation de l'aluminium est instantanée dès qu'il y a une exposition d'une surface fraîche à l'air [Birnbaum et al., 1997, Buckley & Birnbaum, 2002], il est nécessaire de déposer une couche intermédiaire de zinc par voie chimique.

Souvent, la technique de **double zingage** est utilisée pour éliminer la couche d'alumine. Le mode opératoire consiste à dissoudre le substrat d'oxyde via un échange d'électrons entre l'aluminium (le réducteur) et le zinc en solution (l'oxydant) appelé zincate (ZnO_2^{2-}) qui capte ces électrons pour pouvoir se fixer sur l'aluminium en zinc métallique (Zn). Ce processus est automatiquement arrêté dès que la surface d'aluminium est complètement couverte. En effet, l'aluminium, une fois couvert totalement, ne cède plus d'électron par oxydation. L'équation décrivant cette réaction se présente comme suit :



Les tableaux A.1 et A.2 donnent la composition des bains de zingage. Le double zingage se déroule en trois étapes. Il se fait par l'immersion de l'échantillon dans deux bain de zinc différents. Les deux immersions sont séparées par un décapage dans une solution d'acide nitrique à 50 % molaire. Les deux solutions de sels de zinc (les deux bains de zingage) doivent être chauffées à 35 °C. La durée d'immersion est de 45 s dans le premier bain, 30 s dans le bain de décapage et 60 s dans le deuxième bain. Il est toujours utile de rappeler qu'il faut rincer à l'eau distillée la fin de chaque immersion.

Premier bain de zingage (T = 35 °C ; t = 45 s)		
Nom	Symbole	Concentration (g/l)
Soude caustique	NaOH	120
Oxyde de zinc	ZnO	20
Sel de rochelle	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50
Nitrate de sodium	NaNO_3	1

TAB. A.1: Composition chimique du premier bain de zingage.

Deuxième bain de zingage (T = 35 °C ; t = 60 s)		
Nom	Symbole	Concentration (g/l)
Soude caustique	NaOH	500
Oxyde de zinc	ZnO	100
Sel de rochelle	KNaC ₄ H ₄ O ₆ . 4H ₂ O	10
Chlorure ferrique hexahydraté	FeCl ₃ . 6H ₂ O	2,5

TAB. A.2: Composition chimique du deuxième bain de zingage.

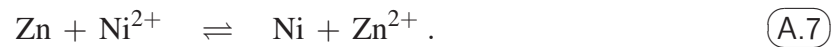
A.3 Nickelage

Suite au double zingage, l'échantillon est prêt pour le dépôt électrolytique de Nickel. Le bain de nickel contenant les éléments chimiques nécessaires (tab. A.3) doit être chauffé à 45 °C. Le nickel ionique (Ni²⁺) est produit, essentiellement, par le sulfate de nickel (NiSO₄) qui est entièrement dissocié. Les ions Cl⁻ qui proviennent de la dissociation du chlorure de nickel facilitent la diffusion des cations Ni²⁺ et donc, augmentent la densité de courant. L'acide borique joue le rôle de tampon et évite la formation d'hydroxyde de nickel.

Bain de Nickel (T = 45 °C)		
Nom	Symbole	Concentration (g/l)
Sulfate de nickel	NiSO ₄	300
Chlorure de nickel	NiCl ₂	45
Acide borique	H ₃ BO ₃	40

TAB. A.3: Composition chimique du bain de Watts (bain de Nickel).

L'échantillon d'aluminium doit être relié à la borne négative du générateur. La densité de courant cathodique doit être ajustée en fonction de l'aire de la surface à nickeler. La densité du courant imposée est de 3 Adm⁻². Le temps de maintien est fixé selon l'épaisseur souhaitée. L'épaisseur du revêtement est quasiment linéaire en fonction du temps de maintien avec une vitesse de $\sim 0,8 \mu\text{mm}^{-1}$. Une fois le circuit électrique fermé et l'éprouvette immergée dans le bain, la première réaction qui se passe est la désintégration de la couche de zinc déposée préalablement suivant l'équation suivante :



A la fin de cette réaction, une surface d'aluminium sans alumine ni zinc est exposée au bain de nickel. L'épaisseur de la couche de nickel déposée vaut $30 \mu\text{m}$, en moyenne.

A.4 Contrôle du dépôt de nickel

Le contrôle du dépôt de nickel avant de l'utiliser pour le chargement en hydrogène est nécessaire. Une mauvaise tenue a des conséquences fatales : si l'aluminium vient en contact avec la solution, une pile aluminium-nickel se forme et l'aluminium se dissout préférentiellement. La figure A.1 montre la dissolution partielle autour d'un défaut de la couche de nickel.

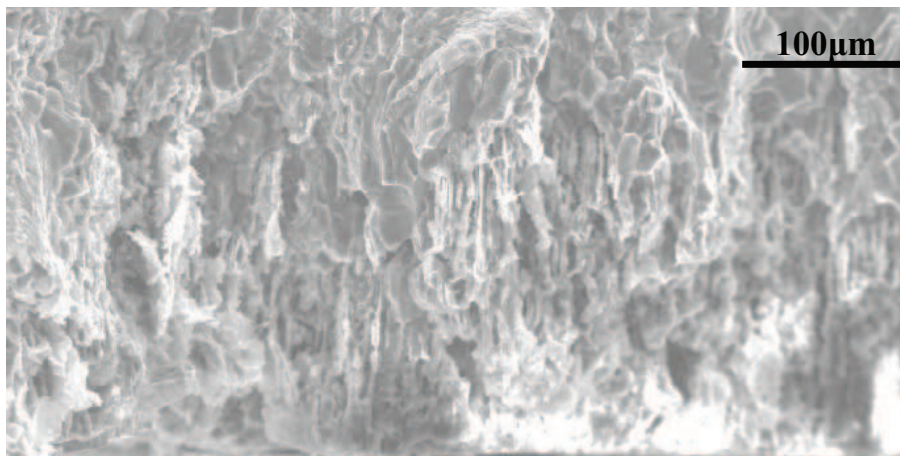


FIG. A.1: Défaut de la couche nickel mettant en contact la solution de chargement en hydrogène et l'aluminium et conduisant à la formation d'une pile aluminium-nickel qui induit la dissolution de l'alliage d'aluminium.

Table des figures

1.1	Représentation schématique du modèle original de Lynch qui illustre la fissuration par glissement induit par adsorption d'hydrogène [Lynch, 1996].	10
1.2	Modèle de Lynch adapté à la corrosion sous contrainte faisant recours à d'autres mécanismes qui pourraient avoir lieu dans le cas de rupture assistée par l'environnement [Lynch, 1996]. . .	10
1.3	Observation post-mortem au MET de la rupture transgranulaire d'un alliage 600 préchargé en hydrogène sous polarisation cathodique. La rupture est provoquée par formation de microcavités dans des bandes de glissement localisé et cisaillement des ligaments [Engelmann et al., 1996].	12
1.4	Rupture intergranulaire par décohesion, le long d'un joint, accompagnée d'une activité plastique localisée à la pointe et d'une émission de boucles de dislocations le long de l'interface [Engelmann et al., 1996].	12
1.5	Différents trajets pour la décohesion le long d'un joint de grains.	14
1.6	Calcul ab initio de la variation (diminution) de l'énergie de surface sous effet de l'hydrogène, dans le cas d'une surface parfaite d'un monocristal sollicité dans une direction $\langle 111 \rangle$ pour l'aluminium et $\langle 110 \rangle$ pour le fer [Jiang & Carter, 2004].	15
1.7	Courbes contrainte - séparation à différents taux de recouvrement de surfaces. σ_t est la contrainte critique où intervient une transition abrupte dans le cas d'un calcul à potentiel chimique fixé [der Ven & Ceder, 2004].	16
1.8	Une géométrie plus réaliste : propagation le long d'un joint de grains par formation de cavités [Yamakov et al., 2006].	17
1.9	Analyse de la rupture fragile par l'hydrogène à différentes échelles pour illustrer les descriptions (I) macroscopique, (II) agrégat polycristallin (en fond d'entaille), (III) mésoscopique et (IV) atomistique, permettant d'alimenter les formulations à l'échelle (III). En (I), un échantillon entaillé chargé en mode I et soumis à un environnement dans lequel l'hydrogène est produit et diffuse dans le matériau. (II) : polycristal. (III) : (a) analyse locale du mécanisme des interactions élastiques entre précipités intergranulaires, fissure et hydrogène : distribution des précipités intergranulaires $MgZn_2$ et champ de contrainte lié à la présence de bulles d'hydrogène gaz [Christodoulou & Flower, 1979] (b) et modélisation des champs de contrainte et de concentration en hydrogène par zones cohésives. (IV) : analyse atomistique de la variation de la cohésion interatomique en fonction du taux de recouvrement des plans interatomiques par l'hydrogène (a) structure atomique du joint de flexion $\Sigma = 33$ (554) $[110]$ et (b, c, d) simulation Monte Carlo de ségrégation de l'hydrogène [Tanguy & Magnin, 2003, Tanguy, 2011].	19
1.10	Description schématique du modèle cohésif de Dugdale.	21
1.11	Dérivation de la relation contrainte-ouverture de la zone cohésive représentant l'interface Al-Si, extrait de [GAL00].	23

TABLE DES FIGURES

1.12	Surfaces (S_+ et S_-) interagissant avec les forces cohésives \mathbf{T} (vecteur contrainte) et définition de la zone cohésive associée.	24
1.13	Zone cohésive proposée par Needleman [Needleman, 1987], indépendante du temps, pour rendre compte de la décohésion. (a) composante normale, (b) tangentielle.	25
2.1	Représentation schématique : d'un traitement thermique type de durcissement par précipitation (a) et d'un diagramme de phase montrant la séquence de précipitation de l'alliage AlZnMg. . .	30
2.2	Illustration schématique de la formation d'une zone dénudée de précipités (PFZ) et de la croissance de précipités intergranulaires accompagnant la séquence de précipitation (cf. 2.1), lors d'un traitement de revenu.	31
2.3	Evolution de la résistance à la corrosion sous contrainte en fonction du durcissement des alliages AlZnMgCu [Holroyd, 1990].	32
2.4	Variation de la perméabilité en fonction du courant imposé. Cas d'un alliage AlZnMg en milieu NaCl, 30g/l, pH = 7 [Gest & Troiano, 1974].	34
2.5	Représentation du montage expérimental de Ratke et Gruhl ("SCC-tube-tensile test") [Gruhl, 1984].	35
2.6	Bulles d'hydrogène au voisinage des précipités intergranulaires sur un faciès de rupture fragile [Christodoulou & Flower, 1979].	36
2.7	Observation microscopique de la texture morphologique des tôles montrant des grains équiaxes.	43
2.8	Micrographies MET montrant : des précipités intergranulaires et la PFZ le long des joints (a) et une PFZ nanométrique autour des précipités intragranulaires(b) d'un alliage Al-4,5 % Zn-1 % Mg à l'état T6 [Deschamps et al., 2009]. (c) [Westermann et al., 2009] et (d) [Chen et al., 2009] montrent des précipités intergranulaires, des précipités intragranulaires et une PFZ nanométrique dans l'alliage 7108 - T6.	44
2.9	Courbe de traction à l'air montrant les propriétés mécaniques du matériau AA7108 dans le cas des traitements thermiques T4 et T6.	45
2.10	Courbe de traction d'une éprouvette lisse de l'alliage 7108 ayant subi un essai de CSC à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{s}^{-1}$ comparé à celle du matériau sans hydrogène montrant l'effet de la corrosion sous contrainte sur la tenue du matériau.	46
2.11	Micrographies optiques d'une éprouvette après essai de corrosion sous contrainte montrant une rupture intergranulaire. Fût de l'éprouvette au niveau de la section de rupture (a). Chemins de propagation de fissures secondaires (b). Fissure secondaire isolée(c). Réseau de fissures secondaires (d). Réduction de la taille (profondeur et ouverture) et de la densité des fissures en s'éloignant de la zone de rupture (e). Bandes de glissement apparaissant sur des grains, faisant preuve de la déformation plastique (f).	47

2.12	Prélèvement et dimensions (en mm) des échantillons. Éprouvettes minces à partir de tôle laminée et recristallisée.	48
2.13	Procédé de Dépôt de nickel sur l'aluminium.	49
2.14	Spectre de micro-analyse X au MEB-FEG : composition de la couche intermédiaire entre le dépôt et l'éprouvette suite au traitement thermique d'une heure à 450 °C montrant Interface intermétallique (Al-Ni) et des pics (Au) provenant de la métallisation des échantillons avec un dépôt d'or.	50
2.15	Dépôt de nickel sur l'aluminium. Apparition de cloques et de piquûres après nickelage sans traitement thermique(a). Les cloques sont soit déjà fissurées ((a) et (c)), soit non fissurées (b). Après polissage, elles finissent par fissurer et débouchent sur l'aluminium (d). Formation de couche fissurée d'intermétallique d'Al-Ni suite au traitement de mise en solution(e). Fissuration du dépôt suite au pliage (f).	51
2.16	Dépôt de nickel sur l'aluminium sans défauts traité à 400 °C pendant une heure. Surface polie nette de défauts (piquûres) (a). Eprouvette pliée non fissurée (b). Absence de couche d'intermétallique sur la coupe de l'éprouvette entre le nickel et l'aluminium (c). Couche de nickel ductile à la rupture (d).	52
2.17	Représentation schématique des traitements thermiques T6 et T6-bis (a), T4 et T4-bis (b). . . .	53
2.18	Courbes de traction de l'alliage AA7108. Cas des traitements thermiques T6 et T6-bis (a), T4 et T4-bis (b).	54
2.19	Courbes de traction montrant l'effet de la vitesse de déformation imposée ($\dot{\epsilon}_0$) sur la déformation à rupture dans le cas de traitement thermique : T4 (a), T4-bis (b), T6 (c), T6-bis (d). . . .	58
2.20	Faciès de rupture (T4) montrant un amorçage intergranulaire fragile à partir de la face entaillée. La propagation de la fissure intergranulaire est suivie par une transition caractérisée par la co-existence des deux mode intergranulaire fragile et ductile. La rupture finit par un cisaillement intense en biseau.	58
2.21	Prépondérance de l'aspect intergranulaire fragile pour la rupture aux basses vitesses : le traitement thermique T4 donne une rupture 100 % intergranulaire fragile à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (a). À $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ le faciès est 92 % intergranulaire fragile. Une zone de rupture ductile correspondant à la striction finale de l'éprouvette est observée (b).	59
2.22	Rupture transgranulaire fragile. Cas du traitement thermique T6 à $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	60
2.23	Rupture de la couche de nickel : au voisinage du nickel, la rupture de l'aluminium est fragile intergranulaire et le nickel aussi. Le faciès de rupture de la couche de nickel est régulier, rectangulaire, sans déchirure ductile ($\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) (a). La rupture de l'aluminium est fragile intergranulaire au début de la propagation et ductile à la fin. La couche de nickel (délimitée par un trait pointillé) rompt en mode ductile et présente une striction ($\dot{\epsilon}_0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) (b).	61

TABLE DES FIGURES

2.24	Faciès de rupture d'une éprouvette lisse (sans entaille), dans le cas du traitement T4 à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. La rupture est 100 % intergranulaire, sur trois plans différents.	61
2.25	Précipités micrométriques dans le cas des traitements thermiques T4 (a) et T4-bis (c) à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. (b) et (d) correspondent, respectivement, à T4 et T4-bis à plus fort grossissement. La densité des précipités est plus élevée dans le cas de T4-bis. La rupture dans le cas de T4 procède par décohésion des interfaces matrice/matrice (intergranulaire) et matrice/précipités (b). Dans le cas de T4-bis, en plus de la décohésion (flèche horizontale), la rupture des précipités eux même (flèches verticales) est observée (d).	63
2.26	Précipités micrométriques dans le cas de T6 (a) et T6-bis(c). (b) et (d) correspondent à un plus fort agrandissement, respectivement pour T6 et T6-bis. La densité de précipités est plus élevée dans le cas du T6-bis. La rupture dans le cas de T6 procède par décohésion des interfaces matrice/matrice (intergranulaire) et matrice/précipités (b). Dans le cas de T6-bis, on observe, en plus de la décohésion (flèche horizontale), la rupture des précipités avec des traces de déformation (flèches verticales) (d).	64
2.27	Vues à fort (a) et moyen (b) grossissements des précipités nanométriques dans le cas de T6 (a) et T6-bis (b).	65
2.28	Des précipités nanométriques sont rarement observés dans le cas de T4 (probablement des dispersoïdes). Une précipitation similaire est observée pour T4-bis.	66
2.29	Courbes de traction à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ correspondant aux quatre traitements thermiques T4, T4-bis, T6 et T6-bis.	67
2.30	Mécanisme de la rupture intergranulaire fragile : (a) joint de grains non fissuré (0), étapes de la décohésion visibles en fonction de l'ouverture amplifiée des joints de grains, dans l'ordre, (1), (2) et (3). Décohésion des interfaces précipités-grains (b). Amorçage de microfissures secondaires sur des joints de grains (c). Décohésion des joints dans différents sens et directions (d).	68
2.31	Comparaison entre les faciès de rupture de T4 (a) et T4-bis (b) à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ montrant de nombreuses zones où la rupture est ductile (entourées d'un trait continu) sur T4-bis.	69
2.32	Formation de ligaments et ponts ductiles. Traces de ductilité sur des facettes intergranulaires fragiles dans le cas de T4-bis.	69
2.33	Taux de rupture intergranulaire fragile pour les quatre traitements thermiques en fonction de vitesses de déformation macroscopiques. Ces courbes montrent une sensibilité de toutes les microstructures à la fragilisation par l'hydrogène. Au delà de $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, on n'observe plus d'effet de l'hydrogène sur la rupture. En plus de la vitesse de déformation imposée, la microstructure influence la fragilisation. Les états T sont plus sensibles à la fragilisation que les T-bis et les T6 sont plus résistants que les T4.	70

2.34	Rupture transgranulaire fragile dans le cas traitement thermique T6 (T6-bis présente un aspect similaire) à vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Mode de rupture 'intermédiaire' entre la rupture fragile intergranulaire et la rupture ductile (a). Détail des facettes faisant entre 1 et 10 μm (b).	71
2.35	Dispersion de la rupture transgranulaire sur les faciès. Ce mode est observé sur des surfaces perpendiculaire à la direction de traction, à l'amorçage (a), au cours de la propagation entre le front intergranulaire fragile et la zone ductile (b), dans une région intergranulaire fragile (c). On peut le rencontrer aussi dans la même direction que la traction (d).	72
2.36	Pourcentage de rupture transgranulaire fragile en fonction de la vitesse de déformation macroscopique imposée. Il y a une sensibilité notable pour les traitements au pic (T6 et T6-bis), aux vitesses intermédiaires. T4 et T4-bis sont très peu ou pas sensibles à ce mode de rupture. . . .	73
2.37	Pourcentage de rupture ductile. Observation d'une bonne tenue vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène à vitesse élevée. Ces courbes regroupent à la fois les modes ductile intergranulaire et transgranulaire	74
2.38	Mode ductile intergranulaire, T6 à $\dot{\epsilon}_0 = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et de même pour T6-bis. On distingue les silhouettes des grains couverts de cupules témoignant d'une déformation plastique localisée le long des joints.	75
2.39	Détail de la rupture intergranulaire ductile. Précipités nanométriques entourés par des cupules sur les facettes des grains.	75
2.40	Faciès de rupture montrant la coexistence des quatre modes de rupture. transition du mode intergranulaire fragile au transgranulaire fragile puis le ductile, dans la direction de propagation.	76
2.41	Estimation de la vitesse de propagation de fissure intergranulaire fragile montrant un accroissement avec l'augmentation de la vitesse macroscopique imposée.	78
2.42	Evolution de la vitesse de propagation de fissure de corrosion sous contrainte pour différentes nuances de la série 7xxx et pour différentes conditions [Gangloff, 2003].	81
3.1	Courbes de traction de l'alliage d'aluminium AA7108 avec et sans préchargement en hydrogène montrant la fragilisation. En présence d'hydrogène, la déformation à rupture et la contrainte maximale sont réduites. Les faciès de rupture montrent un changement du mode ductile à cupules en l'absence de l'hydrogène au mode intergranulaire fragile dans le cas de l'éprouvette préchargée en hydrogène.	88
3.2	Bulles d'hydrogène (flèches) observées au MET au voisinage des précipités intergranulaires, par Christodoulou [Christodoulou & Flower, 1979], montrant une affinité entre les précipités MgZn_2 et l'hydrogène.	89

TABLE DES FIGURES

3.3	Description schématique pour l'analyse de la ténacité du joint de grains. Fissure naturelle débouchant sur une zone cohésive représentant les ligaments d'aluminium séparés par des précipités $MgZn_2$ le long du plan de symétrie entre deux grains dont le comportement est linéaire élastique isotrope, sollicitées en mode I.	90
3.4	Description schématique du problème de rupture et agrandissement montrant le maillage autour de l'entaille naturelle. La longueur des éléments "cohésifs" et du "matériau" voisin de l'entaille le long du chemin de propagation est de 10 nm.	91
3.5	Comportement de la zone cohésive utilisée pour décrire la décohésion des ligaments d'Aluminium. Relation contrainte-ouverture dans le cas d'une interface homogène.	92
3.6	Courbe de résistance à la fissuration montrant la variation du chargement appliqué en terme de K_I au cours de la fissuration.	93
3.7	Interface homogène. Répartition des contraintes moyennes σ_m normalisées par σ_{max}^0 aux différentes étapes du processus de la fissuration. (A), (B) et (C) au cours de la décohésion au fond d'entaille et jusqu'à l'amorçage de la propagation de la fissure et (D) au cours de la propagation.	94
3.8	Représentation schématique de la décohésion de l'interface. Ouverture cumulée dans le sens normal à l'interface induite par le champs de déplacement imposé. Process zone définie, dans le sens de la propagation de la fissure, entre le premier point engagé dans le processus de fissuration ($\Delta_n = 6$ nm, $T^n = 0$) et le premier point de l'interface encore intègre ($\Delta_n = 0$ nm, $T^n = 0$).	95
3.9	Profil d'ouverture de la zone cohésive à l'amorçage de la propagation de fissure. L'étendue de la zone cohésive est conforme à la fois à l'estimation analytique [Rice, 1980] et à la gamme pour laquelle l'effet de taille est observé.	95
3.10	Description schématique pour l'analyse de la ténacité du joint de grains hétérogène. Configuration analogue à l'interface homogène avec prise en compte des précipités (a). Utilisation de deux types de zones cohésives décrivant la décohésion des précipités et celle des ligaments d'aluminium (b).	97
3.11	Distributions de la contrainte moyenne normalisée par la contrainte maximale de traction σ_{max}^0 relatives aux différentes tailles ligament d'aluminium et précipités égales. (A), (B), (C) correspondent respectivement à l'amorçage de la décohésion, durant la décohésion à $\sigma_{max}^0/2$ au fond d'entaille et à l'amorçage de la propagation de la fissure, tels que montrés sur la courbe contrainte-ouverture (fig. 3.5 (b)).	98
3.12	Variation de la ténacité critique à l'amorçage de la propagation de la fissure K_{cr} dans le cas de l'interface hétérogène normalisée par celle relative à l'interface homogène K_0^{cr} . Effet de l'hétérogénéité aux tailles des précipités et des ligaments d'aluminium égales.	99

3.13	Variation de la ténacité critique à l'amorçage de la propagation de la fissure K_I^{cr} dans le cas de l'interface hétérogène normalisée par celle relative à l'interface homogène K_0^{cr} . Effet de la variation du rapport entre la taille des précipités et celle des ligaments d'aluminium. Sur l'axe des abscisses, varie la taille des précipités et pour chaque courbe, la taille des ligaments d'aluminium est fixe.	101
4.1	Description schématique du problème de rupture et agrandissement montrant le maillage autour de l'entaille initiale. La longueur des éléments cohésifs et matériau voisin de l'entaille et le long du chemin de propagation est de 10 nm.	107
4.2	Loi "traction-séparation" utilisée pour les éléments cohésifs.	108
4.3	Représentation schématique du problème de diffusion.	113
4.4	Résultats des essais et des observations expérimentales montrant la relation entre la vitesse de déformation macroscopique et les vitesses de fissuration intergranulaire fragile ou de rupture macroscopique.	115
4.5	Séquence de chargement mécanique.	116
4.6	Parcours de la fissure et calibration de la vitesse de propagation \dot{a}_i	117
4.7	Répartition de la concentration d'hydrogène au cours du temps : à l'instant initial (0), intermédiaire (m) et à l'équilibre (n), à un niveau de chargement précédant l'amorçage de la fissuration, $K \lesssim K^{cr}$	118
4.8	Répartition de la pression hydrostatique et de la concentration d'hydrogène normalisée par la concentration initiale C_0 au cours de la fissuration à la vitesse \dot{a}_0 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à instants croissants (i, j, k, l) au cours de la propagation.	121
4.9	Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale, dans le cas des vitesses \dot{a}_0, \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ au cours de la propagation de la fissure.	123
4.10	Concentration C_H le long du joint au cours de la propagation correspondant aux vitesses (\dot{a}_0) et (\dot{a}_6) pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	124
4.11	Répartition de la concentration d'hydrogène, C_H , normalisée par la concentration initiale, C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_0, \dot{a}_2 et \dot{a}_3 à $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ au cours de la propagation de la fissure.	125
4.12	Répartition de la concentration d'hydrogène, C_H , normalisée par la concentration initiale, C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_4, \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ au cours de la propagation de la fissure.	126
4.13	Profils de concentration d'hydrogène (C_H normalisée par C_0) autour de la pointe de fissure au cours de la propagation dans le cas de $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	127
4.14	Variation des concentrations maximales d'hydrogène (C_H^{\max}) (normalisées par C_0) pour $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ montrant l'influence de la vitesse de fissuration sur le facteur d'amplification des concentrations \mathfrak{R} et mettant en évidence la vitesse de transition \dot{a}^{TR} entre les modes de rupture intergranulaire fragile et ductile.	128

TABLE DES FIGURES

4.15	Répartition, à l'amorçage et au cours de la propagation, de la pression hydrostatique. La concentration de contrainte est diminuée en présence des précipités affaiblis le long du joint de grains. Dans le cas des interfaces hétérogènes, les précipités le long du joint sont séparés par des ligaments aluminium dont la taille est égale à 50 nm.	131
4.16	Répartition de la concentration d'hydrogène, à l'amorçage et au cours de la fissuration à la vitesse \dot{a}_0 . Comparaison entre interfaces homogène, hétérogènes avec des précipités de taille $L_{(prcp)} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$ séparés par des ligaments d'aluminium de longueur $L_{(Al)} = 50 \text{ nm}$	133
4.17	Profils de concentration d'hydrogène le long du joint de grains, à l'amorçage de la propagation. Comparaison entre l'interface homogène et l'interface hétérogène : $L_{(Al)} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(prcp)} = 50 \text{ nm}$ (a) et $L_{(Al)} = 50 \text{ nm}$ et $L_{(prcp)} = 200 \text{ nm}$ (b). Les hétérogénéités réduisent la quantité d'hydrogène disponible à l'interface. La quantité d'hydrogène présente à l'interface diminue lorsque la taille des précipités augmente.	134
4.18	Profils de concentration d'hydrogène C_H , au cours de la propagation, montrant l'effet des hétérogénéités et des singularités de contraintes sur l'évolution de la concentration.	134
4.19	Répartition de la concentration d'hydrogène normalisée par la concentration initiale, dans le cas des vitesses \dot{a}_0 , \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.	135
4.20	Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale, dans le cas des vitesses \dot{a}_0 , \dot{a}_5 et \dot{a}_6 à $D_H 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.	136
4.21	Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_2 , \dot{a}_4 et \dot{a}_6 à $D_H 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.	138
4.22	Répartition de la concentration d'hydrogène, normalisée par la concentration initiale C_0 , dans le cas des vitesses \dot{a}_2 , \dot{a}_4 et \dot{a}_6 à $D_H 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, au cours de la propagation de la fissure.	139
4.23	Répartition et niveau du flux interne créé par les gradients de pression hydrostatique. Comparaison entre le cas de l'interface homogène caractérisée par un flux local à la pointe de la fissure et le cas des interfaces hétérogènes montrant une répartition du flux le long du joint de grains et concentré sur les bords des ligaments d'aluminium. Cas de vitesse de fissuration \dot{a}_0 pour un coefficient de diffusion $D_H = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	144
4.24	Répartition des flux d'hydrogène le long des joints de grains dans les deux cas des l'interfaces hétérogènes. Comparaison entre les cas avec et sans flux imposés montrant un niveau et une distribution du flux comparables entre les deux cas.	145
4.25	Evolution des profils de concentration le long du joint de grains hétérogènes à l'amorçage et au cours de la fissuration à \dot{a}_0 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Réduction de la quantité d'hydrogène autour de la pointe en présence du piégeage par les précipités.	146

4.26	Courbes des concentrations maximales C_H^{\max} et minimales C_H^{\min} d'hydrogène normalisées par la concentration initiale C_0 . Comparaison entre les cas avec et sans flux imposé au niveau des précipités dans le cas de vitesse de fissuration \dot{a}_0 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	147
4.27	Variation de la concentration d'hydrogène (normalisée par C_0) au voisinage du joint de grains à l'amorçage et au cours de la fissuration à vitesse de fissuration maximale \dot{a}_6 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dans le cas de flux imposé (piégeage par les précipités). Diminution de la concentration d'hydrogène au cours de la propagation de fissure s'accroissant en augmentant la taille des précipités.	149
4.28	Courbes de concentration maximale C_H^{\max} d'hydrogène normalisée par la concentration initiale C_0 . Une comparaison entre les cas avec et sans flux imposé au niveau des précipités dans le cas de vitesse de fissuration \dot{a}_6 pour $D_H = 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ montrant une forte réduction du rapport d'amplification \mathfrak{R} due, à la fois, à la vitesse de fissuration élevée et au piégeage.	150
A.1	Défaut de la couche nickel mettant en contact la solution de chargement en hydrogène et l'aluminium et conduisant à la formation d'une pile aluminium-nickel qui induit la dissolution de l'alliage d'aluminium.	167

Liste des tableaux

1.1	Effet de l'hydrogène sur les énergies de surface au cours de la rupture. $\mu/10$ et $\mu/10$ sont des contraintes représentatives en avant de la pointe, le long du plan de la fissure [Birnbum et al., 1996].	15
2.1	Composition chimique nominale de l'alliage d'Aluminium AA7108.	42
2.2	Densité surfacique des précipités micrométriques (l'aire de surface des précipités divisé par l'aire la facette), pour les quatre traitements thermiques.	62
4.1	Relation entre vitesses de déformation macroscopiques et vitesses de fissuration intergranulaire ou macroscopique, pour les quatre états microstructuraux étudiés.	114
4.2	Vitesses de propagation, \dot{a} , appliquées au cours des calculs numériques rapportées aux vitesses de déformation macroscopiques correspondantes.	116
4.3	Paramètres numériques du problème de diffusion.	119
A.1	Composition chimique du premier bain de zingage.	165
A.2	Composition chimique du deuxième bain de zingage.	166
A.3	Composition chimique du bain de Watts (bain de Nickel).	166

Bibliographie

- [CDI, 1996] (1996). Second International Conference on Corrosion Deformation Interactions.
- [Alami et al., 2006] Alami, H. E., Creus, J. & Feaugas, X. (2006). *Electrochimica Acta* 51, 4716–4727.
- [Alami et al., 2007] Alami, H. E., Creus, J. & Feaugas, X. (2007). *Electrochimica Acta* 52, 4004–4014.
- [Albrecht et al., 1982] Albrecht, J., Bernstein, I. & Thompson, A. W. (1982). *Metallurgical Transactions A* 13A, 811–817.
- [Ali et al., 2001] Ali, M., Nishikata, A. & Tsuru, T. (2001). *Journal of Electroanalytical Chemistry* 513, 111–118.
- [Andreatta et al., 2003] Andreatta, F., Terryn, H. & de Wit, J. H. W. (2003). *Corrosion Science* 45, 1733–1746.
- [Barenblatt, 1962] Barenblatt, G. (1962). *Advances in Applied Mechanics* 7, 55–129.
- [Benaben & Durut, 2002] Benaben, P. & Durut, F. (2002). *Techniques de l'ingénieur* M1610.
- [Birbilis & Buchheit, 2005] Birbilis, N. & Buchheit, R. G. (2005). *Journal of The Electrochemical Society* 152, B140–B151.
- [Birnbaum et al., 1997] Birnbaum, H., Buckley, C., Zeidess, F., Sirois, E., Rozenak, P., Spooner, S. & Lin, J. (1997). *Journal of Alloys and Compounds* 253-254, 260–264.
- [Birnbaum et al., 1996] Birnbaum, H., Robertson, I., Sofrinis, P. & Teter, D. (1996). In *Corrosion Deformation Interactions*.
- [Buckley & Birnbaum, 2002] Buckley, C. & Birnbaum, H. (2002). *Journal of Alloys and Compounds* 330-332, 649–653.
- [Chaboche et al., 2001] Chaboche, J., Feyel, F. & Monerie, Y. (2001). *International Journal of Solids and Structures* 38, 3127–3160.
- [Chen et al., 2009] Chen, Y., Pedersen, K., Clausen, A. & Hopperstad, O. (2009). *Materials Science and Engineering A* 523, 253–262.
- [Chêne & Brass, 2004] Chêne, J. & Brass, A. (2004). *Metallurgical Transactions A* 35 A, 457–464.
- [Christodoulou & Flower, 1979] Christodoulou, L. & Flower, H. (1979). *Acta Metallurgica* 28, 481–487.
- [der Ven & Ceder, 2004] der Ven, A. V. & Ceder, G. (2004). *Acta Materialia* 52, 1223–1235.
-

BIBLIOGRAPHIE

- [Deschamps et al., 2009] Deschamps, A., Texier, G., Ringeval, S. & Delfaut-Durut, L. (2009). *Materials Science and Engineering A* 501, 133–139.
- [Dubost & Sainfort, 1985] Dubost, B. & Sainfort, P. (1985). *Techniques de l'Ingénieur*, M240 chapter Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium.
- [Dugdale, 1960] Dugdale, D. (1960). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* , 8, 100–108.
- [Dumont et al., 2005] Dumont, M., Lefebvre, W., Doisneau-Cottignies, B. & Deschamps, A. (2005). *Acta Materialia* , 53, 2881–2892.
- [Engelmann et al., 1996] Engelmann, H., Schwarz, S., Uhlemann, M. & Mummert, K. (1996). *In Corrosion Deformation Interactions*.
- [Gall et al., 2000] Gall, K., Horstemeyer, M., Schilfgaarde, M. V. & Baskes, M. (2000). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48, 2183–2212.
- [Gangloff, 2003] Gangloff, P. (2003). *Comprehensive structural integrity chapter Hydrogen assisted cracking of high strength alloys*, pp. 31–101. Elsevier Science, N.Y.
- [Gangloff, 2006] Gangloff, R. (2006). *In Environment Induced Cracking of Metals (EICM-2)*. Sergei Shipilov, ed., Elsevier Science, Oxford, UK.
- [Gao & Bower, 2004] Gao, Y. & Bower, A. (2004). *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* , 12, 453–463.
- [Gest & Troiano, 1974] Gest, R. & Troiano, A. (1974). *Corrosion* , 30, 274–279.
- [Gruhl, 1984] Gruhl, W. (1984). *Zeitschrift fuer Metallkunde* , 75, 819–826.
- [Hardwick et al., 1983] Hardwick, D., Tompson, A. & Bernstein, I. (1983). *Mutallurgical Transaction A* , 14 A, 2517–2527.
- [Hillerborg et al., 1976] Hillerborg, A., Mordée, M. & Petersson, P. (1976). *Cement and Concrete Research* , 6, 773–782.
- [Holroyd, 1990] Holroyd, N. (1990). *In EICM Proceedings*.
- [Holroyd & Hardie, 1981] Holroyd, N. & Hardie, D. (1981). *Corrosion-Science* 21, 129–144.
- [Hutchinson & Evans, 2000] Hutchinson, J. & Evans, A. (2000). *Acta Materialia* 48, 125–135.
- [Jiang & Carter, 2004] Jiang, D. & Carter, E. (2004). *Acta Materialia* 52, 4801–4807.
- [K. Asano, 1968] K. Asano, K. H. (1968). *Transactions JIM* 9, 24.
- [Krom et al., 1999a] Krom, A., Koers, R. & Bakker, A. (1999a). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 47, 971–992.

- [Krom et al., 1999b] Krom, A., Maier, H., Koers, R. J. & Bakker, A. (1999b). *Materials Science and Engineering A* 271, 22–30.
- [Lacom et al., 1980] Lacom, W., Desgischer, H., Zahra, A. & Zahra, C. (1980). *High Temperatures-High Pressures* 12, 549–554.
- [Lacom et al., 1982] Lacom, W., Desgischer, H., Zahra, A. & Zahra, C. (1982). *Zeitschrift für Metallkunde* 73, 781–785.
- [Liu et al., 2008] Liu, S., Zhang, X., Chen, M. & You, J. (2008). *Materials Characterization* 59, 53–60.
- [Löffler et al., 1983] Löffler, H., Kovács, I. & Lendvai, J. (1983). *Journal of Materials Science* 18, 2215–2240.
- [Lynch, 1996] Lynch, S. (1996). In *Corrosion Deformation Interactions*.
- [Malis & Chaturvedi, 1982] Malis, T. & Chaturvedi, M. (1982). *Journal of Materials Science* 17, 1479–1486.
- [Marlaud, 2008] Marlaud, T. (2008). *Microstructures de précipitation et mécanismes de corrosion feuilletante dans les alliages d'aluminium de la série 7000 à très hautes caractéristiques mécaniques*. PhD thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, Laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés.
- [Marlaud et al., 2010] Marlaud, T., Deschamps, A., Bley, F., Lefebvre, W. & Baroux, B. (2010). *Acta Materialia* 58, 248–260.
- [Molina et al., 2004] Molina, J., Saravanan, R., Narciso, J. & Louis, E. (2004). *Materials Science and Engineering A* 383, 299–306.
- [Needleman, 1987] Needleman, A. (1987). *Journal of Applied Mechanics* 54, 525–531.
- [Needleman, 1990] Needleman, A. (1990). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 38, 289–324.
- [Nicols, 2002] Nicols, M. (2002). Master's thesis Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [Park & Ardell, 1986] Park, J. & Ardell, A. (1986). *Acta Metallurgica* 34, 2399.
- [Pause, 2008] Pause, N. (2008). *Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [Raghavan, 1980] Raghavan, M. (1980). *Metallurgical Transactions A* 11A, 993–999.
- [Rice, 1980] Rice, J. (1980). In *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, North-Holland, pp. 555–649.

BIBLIOGRAPHIE

- [Ro et al., 2005] Ro, Y., Agnew, S. & Gangloff, R. (2005). *Scripta Materialia* 52, 531–536.
- [Rose et al., 1981] Rose, J., Ferrante, J. & Smith, J. (1981). *Physical Review Letters* 47, 675–678.
- [Scamans, 1978] Scamans, G. (1978). *Journal of Materials Science* 13, 27–36.
- [Scamans et al., 1976] Scamans, G., Alani, R. & Swann, P. (1976). *Corrosion Science* 16, 443–459.
- [Scamans et al., 1987] Scamans, G., Holroyd, N. & Tuck, C. (1987). *Corrosion - Science* 27, 329–347.
- [Slavik & Gangloff, 1996] Slavik, D. & Gangloff, R. (1996). *Acta Metallurgica Inc.* 44, 3515–3534.
- [Sofronis & McMeeking, 1989] Sofronis, P. & McMeeking, R. (1989). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 37, 317–350.
- [Tanguy, 2001] Tanguy, D. (2001). Effets de l'hydrogène lors de la CSC des alliages base Al-5Mg en milieu NaCl 30g/l : étude expérimentale et simulations numériques. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [Tanguy, 2011] Tanguy, D. (2011). Applications of Monte Carlo Method in Science and Engineering chapter Monte Carlo Methodology for grand canonical simulations of vacancies at crystalline defects, pp. 687–706. InTech.
- [Tanguy & Magnin, 2003] Tanguy, D. & Magnin, T. (2003). *Philosophical Magazine* , 83, 3995–4009.
- [Tvergaard & Hutchinson, 1992] Tvergaard, V. & Hutchinson, J. (1992). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* , 52, 40, 1377–1397.
- [Unwin et al., 1969] Unwin, P., Lorimer, G. & Nicholson, R. (1969). *Acta Metallurgica* , 17, 1363–1377.
- [Westermann et al., 2009] Westermann, I., Hopperstad, O., Marthinsen, K. & Holmedal, B. (2009). *Materials Science and Engineering* , A 524, 151–157.
- [Wloka & Virtanen, 2008] Wloka, J. & Virtanen, S. (2008). Surface and interface analysis, chapter Detection of nanoscale η -MgZn₂ phase dissolution from an Al-Zn-Mg-Cu alloy by electrochemical microtransients, pp. 1219–1225. John Wiley & Sons, Ltd.
- [Wunderlich & Gudladt, 1992] Wunderlich, W. & Gudladt, H.-J. (1992). *Acta Metallurgica et Materialia* , 40, 2123.
- [Xu & Needleman, 1994] Xu, X.-P. & Needleman, A. (1994). *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* , 42, 1397–1434.

- [Yamakov et al., 2006] Yamakov, V., Saether, E., Phillips, D. & Glaessgen, E. (2006). Journal of the Mechanics and Physics of Solids , 54, 1899–1928.
- [Yang et al., 2006] Yang, Y., Gong, Z., Deng, L., Luo, B., Ma, Y. & Yang, Z. (2006). Journal of Central South University of Technology , 13, 219–224.
- [Young & Scully, 1998] Young, G. & Scully, J. (1998). Acta Materialia , 46, 6337–6349.
- [Zahra et al., 1981] Zahra, A., Zahra, C., Lacom, W. & Degischer, H. (1981). Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie , , 17–23.
- [Zielinski et al., 1995] Zielinski, A., Renauld, E., Puiggali, M., Olive, J., Cid, M. & Desjardins, D. (1995). Journal of Materials Processing Technology , 53, 491–498.

NNT : **2011 EMSE 0611**

Neji BEN ALI

**CHARACTERIZATION AND MICROMECHANICAL MODELING OF
HYDROGEN INDUCED BRITTLE CRACK PROPAGATION IN 7xxx
ALUMINUM ALLOYS**

Speciality : Materials Science and Engineering

Keywords : Al-Zn-Mg-(Cu) alloy, fracture, hydrogen embrittlement, microstructure, grain boundary cohesion, cohesive zone, crack velocity, diffusion

Abstract :

We study the hydrogen embrittlement of the 7108 aluminum alloy. A specific experimental technique was developed : A hydrogen pre-charging, through few tens of microns of deposit of nickel, which prevents the dissolution of the aluminum substrate is used. It allows a comparison of the resistance to embrittlement of different model microstructures. We study the effect of heat treatment and intergranular precipitation on the susceptibility to hydrogen embrittlement for several macroscopic strain rates. Different failure modes and transitions between them are observed. Through numerical simulations, at the mesoscopic scale, the effect of the size of pre-weakened intergranular precipitates on the grain boundary toughness is estimated using a cohesive zone model. We further analyze the competition between the hydrogen diffusion toward the crack tip and crack velocity. For this purpose, a mechanical – diffusion coupling based on the hydrogen diffusion assisted by hydrostatic stress is elaborated. A critical crack velocity, beyond which hydrogen can no longer follow the crack, is highlighted. The influence of the grain boundary microstructure on this critical crack velocity is evaluated and its value is compared with an estimate of velocities obtained for different experimental macroscopic strain rates. We analyze the effect of hydrogen trapping by intergranular precipitates and hydrogen desorption by imposing a flux at the precipitates – matrix interfaces.

NNT : **2011 EMSE 0611**

Neji BEN ALI

CARACTERISATION ET MODELISATION MICROMECHANIQUE DE LA PROPAGATION DE FISSURES FRAGILES PAR EFFET DE L'HYDROGENE DANS LES ALLIAGES AA 7xxx

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : alliage Al-Zn-Mg-(Cu), rupture, fragilisation par l'hydrogène, microstructure, décohésion, zone cohésive, vitesse de fissuration, diffusion

Résumé :

Nous étudions la fragilisation par l'hydrogène de l'alliage d'aluminium 7108. Une technique expérimentale spécifique a été développée : Un pré-chargement en hydrogène des échantillons, à travers un dépôt de nickel de quelques dizaines de microns, qui empêche la dissolution du substrat d'aluminium, est utilisé. Il permet la comparaison de la résistance à la fragilisation de différentes microstructures modèles. Nous étudions l'effet du traitement thermique et de la précipitation sur la sensibilité à l'hydrogène pour des vitesses de déformation macroscopiques imposées variables. Différents modes de rupture sont observés ainsi que des transitions entre eux. Au moyen de simulations numériques à l'échelle mésoscopique, l'effet de taille des précipités intergranulaires pré-fragilisés sur la ténacité des joints de grains est estimé, en utilisant un modèle de zone cohésive. Nous analysons la compétition entre la diffusion de l'hydrogène vers la pointe de la fissure et la vitesse de fissuration par un couplage mécanique - diffusion basé sur la diffusion de l'hydrogène assistée par la contrainte hydrostatique. Une vitesse critique au-delà de laquelle l'hydrogène ne peut plus suivre la fissure, est mise en évidence. L'influence de la microstructure du joint de grains sur cette vitesse est analysée. La valeur est comparée à une estimation des vitesses de propagation expérimentales obtenues pour différentes vitesses de déformation macroscopiques. Nous analysons l'effet du piégeage de l'hydrogène par les précipités intergranulaires et la désorption sur la répartition de l'hydrogène le long du joint de grains en imposant un flux au niveau de l'interface précipités - matrice.